



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
Departamento de Engenharia Química



Catalisadores Heterogéneos Básicos para a Produção de Biodiesel

JOANA RITA MAIA BERNARDO
(Licenciada em Engenharia Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química

Orientador (es):

Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes
Professora Doutora Maria Joana Neiva Correia

Júri:

Presidente:

Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais:

Professora Doutora Ana Paula Soares Dias
Professor Doutor João Miguel Silva
Professora Doutora Ângela Martins Nunes

Março de 2010

Agradecimentos

Todo o trabalho realizado é resultado da cooperação entre várias pessoas, pelo que quero agradecer a todos aqueles que de forma directa ou indirecta me ajudaram na elaboração deste trabalho.

Apresento desde já os meus sinceros agradecimentos à Professora Ana Paula Soares Dias cuja orientação, ensinamentos, disponibilidade e amizade foram decisivos para a minha formação científica e para todo o trabalho realizado.

À Professora Joana Neiva Correia que colocou à disposição o seu laboratório, assim como pela orientação, ajuda e incentivo prestados ao longo da realização deste trabalho.

Ao Professor João Gomes, pela oportunidade de desenvolver este trabalho na área do biodiesel.

Ao Eng.º Pedro Felizardo pelo acompanhamento, bem como todo o auxílio prestado ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Aos meus colegas de laboratório pela ajuda, apoio, amizade e boa disposição.

Aos meus orientadores muito obrigada pela sábia orientação e pelas valiosas informações que me transmitiram, fundamentais ao desenvolvimento deste trabalho. Dificilmente este trabalho poderia ter sido seguido de melhor forma.

À minha família, especialmente aos meus pais e irmão. São o meu porto seguro no qual eu me posso sempre apoiar. Sem eles, certamente, não teria alcançado nenhum dos meus objectivos.

Agradeço também a todos os meus amigos, principalmente aqueles que me acompanharam ao longo deste percurso académico. Obrigada por todo o apoio e incentivo. Sem vocês seria tudo muito mais complicado.

Pessoas de memória privilegiada não esquecem pessoas ou factos. Como eu não sou uma destas, peço desculpas aqueles que não cito, quer por esquecimento ou simplesmente pela incapacidade de avaliar o quanto foram importantes neste trabalho.

Resumo

O consumo de energia é um requisito fundamental para a existência humana. Grande parte da energia é gerada a partir de combustíveis fósseis. Os problemas ambientais e a instabilidade dos mercados de crude, agravados pela consciencialização de que as reservas de crude são finitas, motivaram a procura de combustíveis alternativos. Entre os vários estudados, o biodiesel é apontado como uma alternativa viável ao diesel de origem fóssil por apresentar propriedades de combustão similares. O biodiesel apresenta um balanço de carbono praticamente nulo sendo por isso visto como uma arma na batalha contra o aquecimento global.

O biodiesel compreende uma mistura de mono-ésteres alquílicos de ácidos gordos de cadeia longa. A transesterificação ou esterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, com um álcool de baixo peso molecular (metanol ou etanol) é o principal processo usado para produzir biodiesel. Presentemente os processos industriais usam catalisadores homogéneos em processos. No entanto, os catalisadores heterogéneos têm surgido como promissores para a produção de biodiesel, já que são ambientalmente benignos e podem ser regenerados e reutilizados. Deste modo, a catálise heterogénea torna a produção de biodiesel potencialmente mais barata, permitindo a utilização em processos contínuos.

Neste contexto, foram preparados e testados, na metanólise de óleo de soja, vários catalisadores heterogéneos básicos. Os melhores desempenhos catalíticos foram obtidos utilizando catalisadores sólidos preparados por deposição de SrO sobre MgO (razão atómica Sr/Mg entre 0.05 e 0.35). Os catalisadores com razão atómica Sr/Mg superior a 0.10 permitem obter um rendimento em ésteres metílicos superior a 90%, para a temperatura de refluxo do metanol. Os resultados das diferentes técnicas de caracterização mostraram que a temperatura de calcinação tem uma forte influência sobre o comportamento catalítico. Para temperaturas de calcinação inferiores a 625 °C o carbonato de estrôncio permanece na superfície dos catalisadores. A solubilidade desta espécie no meio reaccional, principalmente no metanol, promove a rápida lixiviação do estrôncio e assim a desactivação do catalisador.

A fim de otimizar a produção de biodiesel, foi estudado o efeito de vários parâmetros do processo tais como a temperatura da reacção, a razão molar metanol/óleo, razão mássica catalisador/óleo e o tempo de reacção. Este estudo incluiu igualmente a estabilidade dos catalisadores.

Palavras-chave: *biodiesel, catalisadores heterogéneos básicos, metanólise, óleo de soja, metais alcalinos, desactivação, NIR*

Abstract

Energy use is one of the most fundamental requirements for human existence. A high percentage of the world's total energy output is generated from fossil fuels. The fast depletion of fossil fuel reserves and the awareness of energetic and environmental problems encouraged many researchers to investigate the possibility of using alternative fuels. Among them, biodiesel is pointed out as a viable alternative to traditional fossil diesel as it has similar combustion characteristics. Biodiesel is almost carbon neutral and it is viewed as a weapon in the battle against the global warming.

Biodiesel comprises a mixture of mono-alkyl esters of long chain fatty acids. The transesterification or esterification of vegetable oils or animal fats, with a low molecular weight alcohol (methanol or ethanol) is the main process to produce biodiesel. Current industrial processes use homogeneous catalysts in batch mode. However, heterogeneous catalysts are promising for biodiesel production as they are non toxic and can be regenerated and utilized further on. This route turns biodiesel production a much less expensive process, allowing for continuous processes.

In this context several samples of heterogeneous basic catalysts have been prepared and tested for the methanolysis of soybean oil.

The best catalytic performances were obtained using solid catalysts prepared by surface modification of MgO with SrO (Sr/Mg atomic ratios from 0.05 to 0.35). Catalysts with atomic ratio Sr/Mg higher than 0.10 allow to obtain methyl esters yields higher than 90% at methanol reflux temperature. Results from characterization techniques showed that the calcination temperature has a strong influence on the catalytic behavior. For calcination temperatures lower than 625 °C Sr(CO₃) remains on the catalysts surface. The solubility of this species in the reaction medium, mainly methanol, promotes the fast leaching of strontium and thus the catalyst deactivation.

In order to optimize biodiesel production, the effect of several process parameters, such as reaction temperature, molar ratio methanol/oil, weight ratio catalyst/oil and reaction time, was studied. This study also comprised the catalysts stability.

Keywords: *biodiesel, heterogeneous basic catalysts, methanolysis, soybean oil, alkaline metals, deactivation, NIR.*

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice	iv
Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas	1
Lista de Abreviaturas	1
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento energético Mundial	1
1.2. Estado de Arte	6
1.2.1. Biocombustíveis	6
1.2.1.1. Características do Biodiesel	7
1.2.1.2. Biodiesel na União Europeia	11
1.2.1.3. Matérias-primas para a Produção de Biodiesel	12
1.2.1.4. Pré-tratamento das matérias-primas	17
1.2.1.5. Produção de Biodiesel	18
1.2.1.5.1. Microemulsões	18
1.2.1.5.2. Pirólise	19
1.2.1.5.3. Transesterificação	20
1.2.2. Catálise	22
1.2.2.1. Catálise Homogénea	22
1.2.2.1.1. Processos de catálise ácida	22
1.2.2.1.2. Processos de catálise básica	23
1.2.2.2. Processos de catálise enzimática	24
1.2.2.3. Transesterificação com álcool supercrítico	24
1.2.2.4. Transesterificação com catalisadores heterogéneos	25
1.2.2.4.1. Catalisadores heterogéneos ácidos	26
1.2.2.4.2. Catalisadores heterogéneos básicos	27
1.2.2.4.2.1. Hidrotalcites	27
1.2.2.4.2.2. Óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos	30
1.2.3. Métodos de Preparação de Catalisadores	34
1.2.4. Caracterização de Catalisadores	36
1.2.4.1. Análise granulométrica por dispersão de Raios Laser	36
1.2.4.2. Espectroscopia de Infravermelho	37
1.2.4.3. Difrração de raio X (método dos póis)	39
1.2.4.4. Determinação da área específica (método B.E.T.)	39
1.2.5. Caracterização do biodiesel	41
2. Parte experimental	43
2.1. Metodologia de Preparação dos Catalisadores	43

2.2. Caracterização dos Catalisadores	45
2.2.1. Análise Granulométrica por Dispersão de Raios Laser	45
2.2.2. Área Específica (BET)	46
2.2.3. Difracção de raio X	46
2.2.5. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier (FTIR)	46
2.2.6 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	47
2.2.7 Espectroscopia Fotoeletrónica de Raios-X (XPS)	47
2.3. Produção de Biodiesel (Transesterificação por catálise heterogénea básica)	48
2.3.1. Síntese	48
2.3.2. Purificação do biodiesel	49
2.4. Caracterização Analítica do Biodiesel	51
2.4.1. Índice de Acidez	51
2.4.2. Teor em Água	52
2.4.3. Aplicação da Espectroscopia NIR	54
3. Resultados e Discussão	56
3.1. Estudo da Actividade Catalítica	56
3.1.1. Influência do tipo de catalisador	58
3.1.2. Influência da quantidade de metanol	60
3.1.3. Influência da quantidade de catalisador	61
3.1.4. Influência da temperatura de calcinação	63
3.1.5. Influência do tempo da reacção	64
3.1.6. Influência da presença de água e de ácidos gordos livres no óleo	65
3.1.7. Estabilidade do catalisador	67
3.2. Caracterização de catalisadores	69
3.2.1. Análise granulométrica por dispersão de raios laser	69
3.2.2. Determinação da área específica (método B.E.T.)	71
3.2.3. Morfologia e análise química elementar por SEM-EDS	74
3.2.4. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR)	79
3.2.5. Difracção de raios X – método dos pós	83
3.2.6. Determinação da basicidade	88
4. Conclusões e perspectivas futuras	90
Bibliografia.....	92
Anexos	96

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Consumo de energia primária em 2006 a nível mundial	1
Figura 1.2 - Evolução Mundial do consumo de energia primária	2
Figura 1.3 - Consumo Mundial de petróleo por área geográfica, em 2006	2
Figura 1.4 - Evolução do Consumo de Energia Primária em Portugal	3
Figura 1.5 - Preços do barril de petróleo entre 1861 e 2006 (US\$/barril)	4
Figura 1.6 - Comparação dos poderes caloríficos de diversos combustíveis	8
Figura 1.7 - Representação gráfica da variação das emissões em relação ao diesel fóssil para diferentes misturas de biodiesel	9
Figura 1.8 - Produção de biodiesel na Europa no ano de 2007	11
Figura 1.9 - Evolução anual da produção de biodiesel na Europa desde 2002 a 2007, em milhões de litros	12
Figura 1.10 - Principais matérias-primas para a produção de biodiesel	13
Figura 1.11 - Molécula de triglicéridos, onde se evidencia a estrutura do glicerol (a verde) e as moléculas de ácidos gordos (a azul, onde R1, R2, R3 são cadeias de carbono)	13
Figura 1.12 - Exemplos de matérias-primas para a produção de biodiesel.	15
Figura 1.13 - Transesterificação dos triglicéridos com álcool.	20
Figura 1.14 - Representação esquemática do processo de produção de biodiesel por transesterificação.	21
Figura 1.15 - Estrutura esquemática da Brucita ($Mg(OH)_2$) e estrutura ideal dos hidróxidos duplos lamelares.	28
Figura 1.16 - Representação simplificada do processo de reconstrução de hidrotalcites calcinadas	29
Figura 1.17 - Estrutura na superfície dos óxidos metálicos.	30
Figura 1.18 - Esquema de funcionamento de um analisador por difracção laser	36
Figura 1.19 - Esquema do dispositivo ATR de reflexão única horizontal e o seu modo de funcionamento	38
Figura 1.20 - Estrutura simplificada de um catalisador poroso	40
Figura 1.21 - Exemplo de um espectro NIR para as amostras de biodiesel	42
Figura 2.1 - Mufla onde foram efectuadas as calcinações.	44
Figura 2.2 - Resultados obtidos directamente a partir do Malvern Mastersizer 2000	45
Figura 2.3 - Espectrofotómetro MIR no qual está montada um dispositivo ATR.	47
Figura 2.4 - Montagem do aparato experimental para a síntese de biodiesel.	48
Figura 2.5 - Lavagem do biodiesel antes e depois da decantação.	49
Figura 2.6 - Secagem do biodiesel	50
Figura 2.7 - Representação Esquemática do processo utilizado para a produção de biodiesel.	50
Figura 2.8 - Titulação de uma amostra de biodiesel para a determinação do índice de acidez	52
Figura 2.9 - Aparelho Karl-Fisher volumétrico	53

Figura 2.10 - Espectrofotómetro NIR BOMEM e sonda de fibra óptica acoplada.	55
Figura 3.1 - Relação entre a densidade e a percentagem de metilésteres.	57
Figura 3.2 - Efeito da variação da quantidade de catalisador na metanólise.	62
Figura 3.3 - Efeito da temperatura de calcinação na actividade do catalisador de Sr/MgO	63
Figura 3.4 - Efeito do tempo de reacção na pureza do biodiesel	64
Figura 3.5 - Influência do índice de acidez no teor em metilésteres.	66
Figura 3.6 - Ensaios de reutilização do catalisador de Sr/MgO.	67
Figura 3.7 - Distribuição granulométrica para os catalisadores frescos calcinados a 575°C durante 5h.	70
Figura 3.8 - Área específica externa para as amostras frescas de catalisador (calcinados 5h a 575°C) determinada por dispersão laser.	71
Figura 3.9 - Área específica (BET) e diâmetro médio do poro (isotérmica de adsorção BJH) para as amostras frescas de catalisadores calcinadas a 575°C durante 5h.	72
Figura 3.10 - Área específica (BET) e diâmetro médio dos poros (BJH adsorção) para amostras Sr/Mg=0.2 calcinadas a diferentes temperaturas durante 5h	73
Figura 3.11 - Micrografias obtidas por SEM para as amostras frescas de catalisadores calcinados 5h a 575°C	75
Figura 3.12 - Micrografias obtidas por SEM para as amostras frescas de catalisadores calcinados.	76
Figura 3.13 - Espectro de difracção de electrões usado para a quantificação dos elementos presentes nos catalisadores analisadas por EDS	77
Figura 3.14 - Razão atómica Sr/Mg obtida por EDS para as amostras Sr/Mg=0.2 fresca, após reacção com óleo refinado e de fritura e após refluxo com metanol durante 3h.	79
Figura 3.15 - Espectro de Infravermelho para as amostras dos óxidos simples (comerciais calcinados 5h a 575°C).	80
Figura 3.16 - Espectro de Infravermelho com Reflectância Total Atenuada para os catalisadores, frescos, com diferentes teores em Sr calcinadas a 575 °C durante 5h.	80
Figura 3.17 - Espectros de infravermelho para as amostras Sr/Mg=0.2, frescas, calcinadas a diferentes temperaturas (5h).	81
Figura 3.18 - Espectros de infravermelho para as amostras Sr/Mg=0.2 fresca e após reacção (1 e 4 ciclos reaccionais).	81
Figura 3.19 - Difractograma de raios X para os catalisadores preparados com diferentes razões atómicas Sr/Mg (temperatura de calcinação 575°C; 5h).	83
Figura 3.20 - Identificação dos hidróxidos de Mg e Sr por DRX para a amostra com maior teor em Sr (Sr/Mg=0.35).	85
Figura 3.21 - Ausência das linhas de difracção do SrO na amostra Sr/Mg=0.35.	85
Figura 3.22 - Efeito da temperatura de calcinação para a amostra com Sr/Mg=0.20.	86
Figura 3.23 - Difractogramas de raios X para as amostras Sr/Mg=0.2 fresco, após 4 ciclos de reacção e após 3h em contacto com metanol à temperatura de refluxo.	87
Figura 3.24 - Exemplo da determinação da basicidade dos catalisadores usando como indicadores	89

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Características do biodiesel e diesel fóssil	8
Tabela 1.2 - Emissões médias dos componentes emitidos na queima de biodiesel em comparação com uma mistura de 80% de diesel fóssil e 20% biodiesel	9
Tabela 1.3 - Vantagens e Desvantagens do biodiesel como combustível em relação ao diesel convencional.	9
Tabela 1.4 - Composição típica de alguns óleos e gorduras, em ácidos gordos	14
Tabela 1.5 - Comparação de algumas matérias-primas para a produção de biodiesel.	17
Tabela 1.6 - Comparação das diferentes tecnologias para a produção de biodiesel	25
Tabela 1.7 - Comparação entre os diferentes tipos de catálise envolvidos na produção de biodiesel	26
Tabela 1.8 - Especificações aplicáveis ao biodiesel (NP EN 14214:2009)	41
Tabela 2.1 - Quantidade de estrôncio usado na impregnação de MgO.	43
Tabela 2.2 - Valores correspondentes de massa de amostra a utilizar para a determinação do índice de acidez em função da acidez espectável.	51
Tabela 2.3 – Parâmetros do aparelho Karl-Fisher	53
Tabela 3.1 - Resultados obtidos com catalisador de Sr/MgO para diferentes teores em estrôncio	59
Tabela 3.2 - Efeito da razão molar metanol/óleo para o catalisador de Sr(MgO)	60
Tabela 3.3 - Efeito do teor de estrôncio no diâmetro de Sauter.	69
Tabela 3.4 - Microanálises elementares por EDS para as amostras frescas de catalisadores calcinados 5h a 575°C.	78
Tabela 3.5 - Bandas de absorção, e modos de vibração atribuídos, no infravermelho para o óleo e para o biodiesel de soja.	82
Tabela 3.6 - Determinação da basicidade para os catalisadores de SrO/MgO.	88

Lista de Abreviaturas

B100	Biodiesel puro
B20	80% de diesel com 20% de biodiesel puro
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
D _{3,2}	Diâmetro de Sauter
EN	Norma Europeia
E.T.A.R	Estação de tratamento de águas residuais
FAME	Ésteres metílicos de ácidos gordos
FT-IR	Infravermelho com transformadas de Fourier
GEE	Gases de efeito estufa
HDL	Hidróxido duplo lamelar
KOH	Hidróxido de potássio
ME	Metilésteres
MgO	Óxido de magnésio
NaOH	Hidróxido de sódio
NIR	Near Infrared
NOx	Óxidos de azoto
OAU	Óleos Alimentares Usados
SOx	Óxidos de enxofre
w	Peso

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Enquadramento Energético Mundial

A civilização actual encontra-se no limiar de uma transição crítica, dado que nos próximos 50 anos se espera que venha a haver o maior incremento de procura de energia que alguma vez ocorreu na História. Este facto resulta quer do aumento da população mundial quer da melhoria do nível de vida em alguns países em desenvolvimento. O crescimento rápido das necessidades de energia será dificilmente comportável a médio prazo pelas reservas actualmente conhecidas de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural). [1,2,3]

O consumo mundial de energia primária em 2006 foi um pouco inferior a onze mil milhões de toneladas equivalentes de petróleo (“oil equivalent”), repartido pelas diversas fontes a seguir indicadas. [1] O gráfico da Figura 1.1 realça a elevada dependência do petróleo a nível mundial.

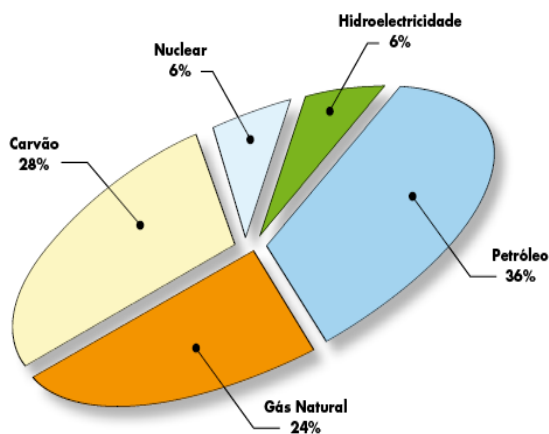


Figura 1.1 – Consumo de energia primária em 2006 a nível mundial.

(Nota: exclui energia eólica, geotérmica e solar, bem como lenhas e biomassas).

(Fonte: Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas,2007)

Tal como se pode verificar na Figura 1.2, o consumo mundial de energia primária cresceu significativamente (2,4%) em 2006, em resultado do bom desempenho da economia mundial e um pouco acima da média anual dos 2,1% entre 1996 e 2006. [1]

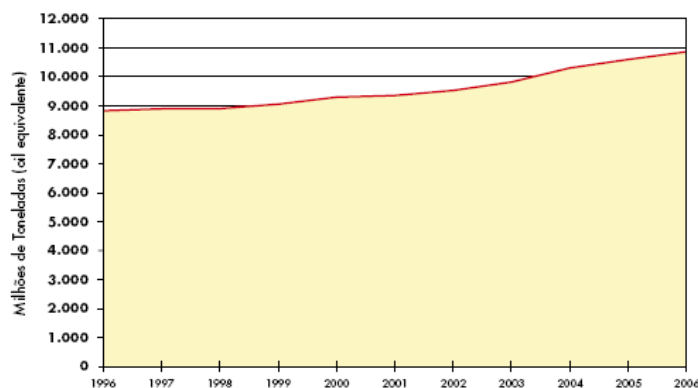


Figura 1.2 – Evolução Mundial do consumo de energia primária. (Fonte: Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas, 2007) [1]

Relativamente ao petróleo, o crescimento do consumo foi positivo (0,7%) e as previsões de Agência Internacional de Energia apontam para crescimentos muito significativos na próxima década e seguintes. Isto é, passarmos dos actuais 84 milhões de barris diários para 99 milhões em 2015, o que se traduz por um aumento de cerca de 18%. Mas não se trata de um crescimento homogéneo à escala mundial. Há vinte anos, apenas um em cada seis barris produzidos era consumido na Ásia. Actualmente o consumo duplicou nessa região. [1,4]

Outras regiões aumentarão também as suas necessidades devido ao efeito combinado do crescimento demográfico e do desenvolvimento económico.

Por outro lado, os países mais desenvolvidos investirão cada vez mais na utilização mais eficiente de energia, bem como na promoção do uso de combustíveis alternativos, o que contribuirá para a diminuição do seu peso relativo, mas ainda dominante, no consumo, como se ilustra na Figura 1.3. [1,2]

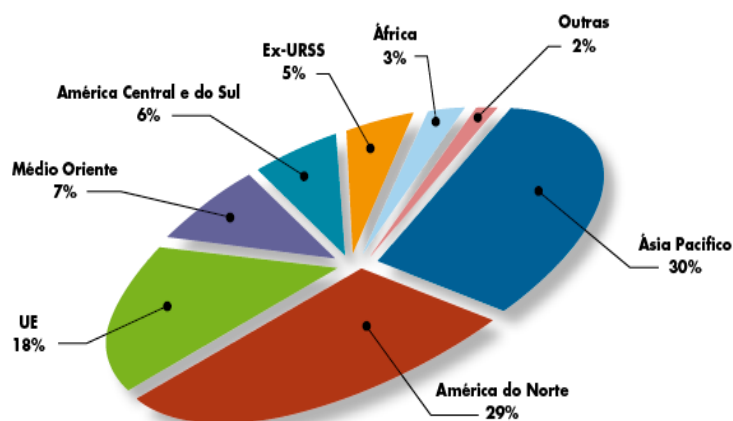


Figura 1.3 – Consumo Mundial de petróleo por área geográfica, em 2006. (Fonte: Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas, 2007)

Perante este panorama de consumo é justificável que se questione até quando podem as energias fósseis continuar a garantir as necessidades crescentes da economia mundial. [2,5]

Portugal é um país com escassos recursos energéticos próprios, nomeadamente, aqueles que asseguram a generalidade das necessidades energéticas da maioria dos países desenvolvidos (como o petróleo, o carvão e o gás). Tal situação de escassez conduz a uma elevada dependência energética do exterior (87,2% em 2005), sendo totalmente dependente das importações de fontes primárias de origem fóssil, e com uma contribuição das energias hídrica (fortemente dependente das condições climáticas), eólica, solar e geotérmica, biogás e de lenhas e resíduos, que importa aumentar. [4]

É evidente que a forma ineficiente como se utiliza a energia em Portugal tem custos extremamente elevados para o País e contribui para agravar a crise económica e social.

Na Figura 1.4 mostra-se a evolução do consumo de energia primária em Portugal, que cresceu 6,8% no período 2000-2005.

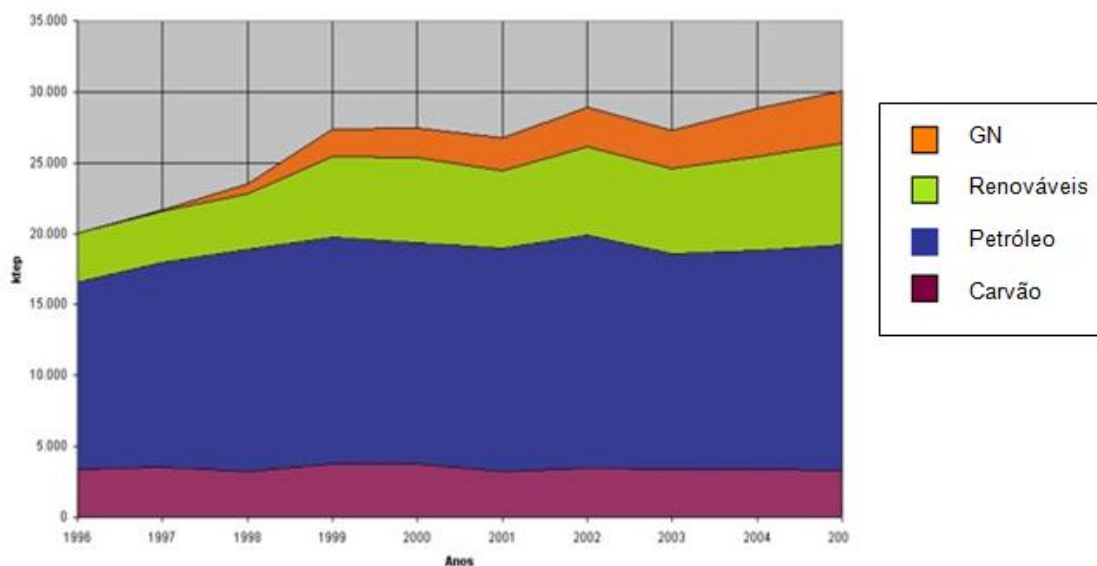


Figura 1.4 – Evolução do Consumo de Energia Primária em Portugal. [4]

Portugal está assim perante uma reduzida diversificação da oferta energética primária, aliada à escassez de recursos próprios, que conduz a uma maior vulnerabilidade do sistema energético às flutuações dos preços internacionais, nomeadamente do preço do petróleo, exigindo esforços no sentido de aumentar a diversificação.

Uma outra questão nesta caracterização do quadro das energias fósseis é o preço. As cotações do crude e dos produtos refinados atingiram níveis nunca esperados. O mesmo se passa em todos os países da UE, que, embora reflectindo as especificidades que condicionam cada mercado, revelam percentagens de aumento alinhadas com as variações ocorridas nas cotações internacionais.

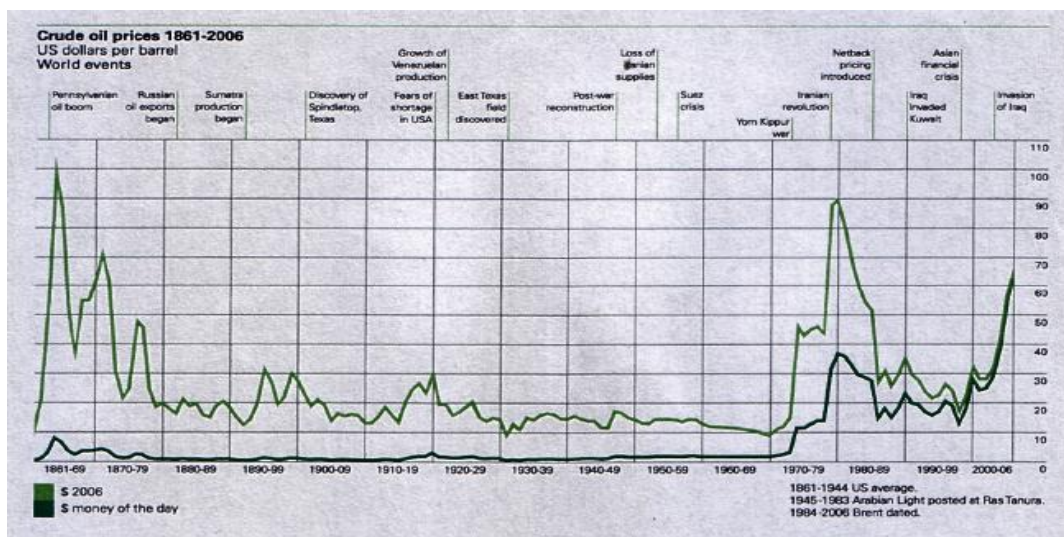


Figura 1.5 - Preços do barril de petróleo entre 1861 e 2006 (US\$/barril) (Fonte: BP Statistical Review 2008).

Em 2004 Portugal suportou 115 milhões de dólares por cada dólar de aumento do barril de petróleo. [12]

As fontes de energia não renováveis resultam num elevado impacto ambiental. Importa inverter esta tendência, tornando o seu consumo mais eficiente e substituindo-o gradualmente por energias renováveis limpas.

A poluição decorrente do consumo de combustíveis fósseis resulta em: [7]

- elevadas emissões de partículas sólidas que, devido à sua dimensão, são facilmente inaladas;
- elevadas emissões de PAH (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) com elevado potencial carcinogénico;
- elevadas emissões de enxofre, que para além do impacto que tem na saúde pública, tem repercussões ecológicas pela indução da chuvas ácidas prejudiciais à agricultura, floresta e meio ambiente em geral;
- aumento da concentração na atmosfera de gases de efeito de estufa como o CO₂, já que são energias não renováveis, não fechando assim o ciclo do carbono.

O Protocolo de Quioto é um tratado internacional com compromissos mais rígidos para a redução da emissão dos gases com efeito de estufa (GEE), considerados como a principal causa do aquecimento global. Neste protocolo estabeleceu-se um calendário pelo qual, os países desenvolvidos tinham a obrigação de reduzir as emissões de gases de efeitos de estufa em pelo menos 5,2% até 2012, em relação aos níveis de 1990, sendo esta percentagem variável entre os países signatários, de acordo com o princípio da responsabilidade comum, mas diferenciada. [6]

Assim Portugal, por exemplo, acordou em reduzir as emissões de GEE em 27%, face a 1990, até 2010.

O Protocolo estimula os países signatários a cooperarem entre si, de modo a cumprir estas metas, através de algumas acções: [6]

- Reformar os sectores de energia e transportes;
- Promover o uso de fontes energéticas renováveis;
- Eliminar mecanismos financeiros e de mercado que coloquem entraves aos objectivos do Protocolo;
- Limitar as emissões de metano no tratamento de resíduos e dos sistemas energéticos.

Perante este panorama foram assumidos vários compromissos internacionais. Neste sentido, a **Directiva n.º 2003/30/CE**, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes, destina-se a dar cumprimento ao compromisso assumido pela União Europeia de, até 2020, proceder à substituição de 20% dos combustíveis convencionais, em particular dos derivados do petróleo, usados no sector dos transportes rodoviários, por combustíveis alternativos. [12]

O **Decreto-Lei n.º 62/2006**, de 21 de Março transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2003/30/CE e cria mecanismos para promover a colocação no mercado de quotas mínimas de biocombustíveis, em substituição dos combustíveis fósseis, com o objectivo de contribuir para a segurança do abastecimento e para o cumprimento dos compromissos nacionais em matéria de alterações climáticas. [13]

Com a publicação do Decreto-Lei n.º 49/2009, de 26 de Fevereiro, foi estabelecida a obrigatoriedade da incorporação de *biodiesel* no gasóleo rodoviário introduzido no consumo em Portugal, nas percentagens, em volume, de 6% em 2009 e de 10% em

2010. Regista-se, contudo, que o gasóleo rodoviário tem de cumprir a *Norma Europeia EN 590*, pelo que, enquanto esta norma não for alterada, a incorporação máxima admissível é de apenas 5%.

Assim, as necessidades energéticas do país, a elevada dependência de petróleo, as obrigações emergentes de Quioto e as preocupações ambientais a ele associadas trazem cada vez mais para a ordem do dia a necessidade de se encontrarem energias alternativas, renováveis e menos poluentes que satisfaçam as crescentes necessidades energéticas que o progresso industrial acarreta, sem ao mesmo tempo, porem em causa a vida do nosso Planeta. As alternativas ao combustível fóssil devem ser tecnicamente viáveis, economicamente competitivas e ambientalmente aceitáveis. Entre as potenciais fontes de energia alternativas encontram-se os biocombustíveis.

1.2. Estado da arte

1.2.1. Biocombustíveis

São considerados biocombustíveis as substâncias combustíveis produzidas a partir da biomassa e neles se incluem o biodiesel (monoalquil éster de ácidos gordos – “FAME”), o bioálcool (etanol) e o biogás (mistura de metano e CO₂). [8]

Os biocombustíveis são uma fonte de energia secular. Rudolf Christian Karl Diesel (1853-1913), o inventor do motor de seu nome, no ano de 1912, quando submeteu a sua patente, num tempo onde a crise energética e as alterações climáticas ainda não eram discutidos, disse: “O uso de óleos vegetais pode parecer insignificante hoje, mas estes produtos a seu tempo tornar-se-ão tão importantes como o querosene e o carvão de hoje” [7]. Esta visão de Rudolf Diesel está cada vez mais actual.



Actualmente, o uso directo de óleos vegetais nos motores diesel é desaconselhado devido à sua elevada viscosidade, que é aproximadamente dez vezes superior ao diesel fóssil, e à baixa volatilidade [11]. A sua utilização directa pode trazer vários problemas, tais como: (a) excessivos depósitos de carbono no motor, devido à tendência para a polimerização; (b) obstrução nos filtros de óleo e injectores; (c) solubilização parcial do combustível no lubrificante; (d) comprometimento da durabilidade do motor; (e) um aumento considerável dos custos de manutenção. [10]

Para resolver estas não-conformidades foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação do óleo, para que as suas propriedades se tornassem mais adequadas ao uso como combustível. Uma das alternativas foi a transformação do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos, ou seja, em **Biodiesel**, cujas propriedades são muito semelhantes às do diesel fóssil. Quimicamente, o biodiesel é definido como um éster alquílico de ácidos gordo de cadeia longa com características físico-químicas semelhantes ao diesel mineral.

1.2.1.1. Características do Biodiesel

O Biodiesel pode ser usado puro ou em mistura com diesel de origem fóssil em qualquer proporção. Mundialmente passou a adoptar-se a seguinte nomenclatura para identificar a concentração do Biodiesel na mistura: BXX, onde XX é a percentagem em volume do Biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de Biodiesel, respectivamente. [14]

Os ésteres metílicos que compõem o Biodiesel melhoram as propriedades da lubrificação da mistura de diesel (aproximadamente 66% melhor do que o diesel fóssil), reduzindo o desgaste a longo prazo assim como a necessidade de manutenção do motor. [15]

As propriedades redox do biodiesel tornam-no um agente redutor para materiais como latão, bronze, chumbo, estanho e zinco. Por este motivo, o contacto entre esses materiais e o biodiesel deve ser evitado. Materiais como alumínio, aço e teflon não reagem com o biodiesel [20]. Por outro lado, o biodiesel apresenta algumas propriedades de solvente, pelo que o contacto com superfícies pintadas ou envernizadas, bem como componentes em borracha (tubagens, selos e juntas) pode causar problemas. [20]

A Tabela 1.1 apresenta algumas das propriedades mais importantes do biodiesel. Assim, como é possível verificar na tabela, o biodiesel apresenta uma viscosidade, ponto de inflamação e turvação superiores ao diesel fóssil. Estas características fazem com que os riscos associados ao transporte e armazenamento do biodiesel sejam menores que os associados ao diesel fóssil. Além disso, por ser biodegradável, não tóxico e praticamente livre de enxofre e aromáticos, o biodiesel é considerado um combustível ecológico. [16]

Tabela 1.1: Características do biodiesel e diesel fóssil (adaptado de [16] e [18]).

Propriedades	Biodiesel	Diesel Fóssil
Densidade (kg/L)	0,87-0,89	0,84-0,86
Índice de Cetano	46-70	47-55
Ponto de Turvação (K)	262-289	256-265
Ponto de Inflamação (K)	408-423	325-350
Teor de Enxofre (% mássica)	0,006-0,002	0,02-0,05
Teor de Cinzas (% mássica)	0,002-0,036	0,006-0,01
Teor em aromáticos (% volumétrica)	0	28-38
Índice de iodo	60-135	0
Viscosidade Cinemática (a 313 K)	3,7-5,8	1,9-3,8
Poder Calorífico (MJ/kg)	39,2-40,6	45,1-45,6

Nota: *Ponto de turvação* - O valor de temperatura para o qual o biodiesel se torna turvo devido à formação de cristais.

A Figura 1.6 apresenta a comparação do poder calorífico de vários combustíveis. Como é possível verificar, o biodiesel apresenta um poder calorífico superior ao carvão, apesar de ligeiramente mais baixo que a gasolina, diesel fóssil ou petróleo. [16]

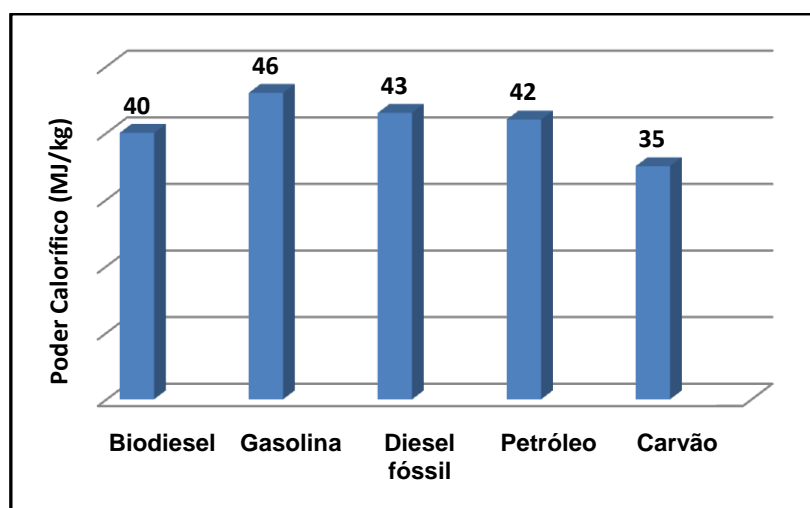


Figura 1.6- Comparação dos poderes caloríficos de diversos combustíveis.

Do ponto de vista ambiental, as vantagens da utilização do biodiesel face ao diesel fóssil são significativas. Com a combustão de biodiesel há uma redução de 90% das emissões de hidrocarbonetos não queimados e uma redução de 75-90% de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, assim como reduções significativas de partículas e de monóxido de carbono e a eliminação das emissões de SOx, visto que o biodiesel não tem enxofre. Contudo, a Tabela 1.2 e a Figura 1.7 mostram que as emissões de NOx aumentam com a utilização de biodiesel. A influência da utilização de biodiesel nas emissões está relacionada com a sua composição. De facto, o biodiesel apresenta um teor em oxigénio superior ao diesel fóssil (cerca de 11% (massa)), o que vai favorecer a reacção completa. [16,18]

Tabela 1.2: Emissões médias dos componentes emitidos na queima de biodiesel em comparação com uma mistura de 80% de diesel fóssil e 20% biodiesel

Componente Emitido	B100	B20
Total de hidrocarbonetos não queimados	-67%	-20%
CO	-48%	-12%
CO ₂	-79%	-16%
Partículas sólidas	-47%	-12%
NOx	+10%	+2%
SOx	-100%	-20%
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	-80%	-13%
HPAs nitrados	-90%	-50%

O uso de misturas de biodiesel e diesel é preferido nos motores, para evitar alguns problemas relativos à diminuição do poder calorífico e ao aumento das emissões de NOx. [16]

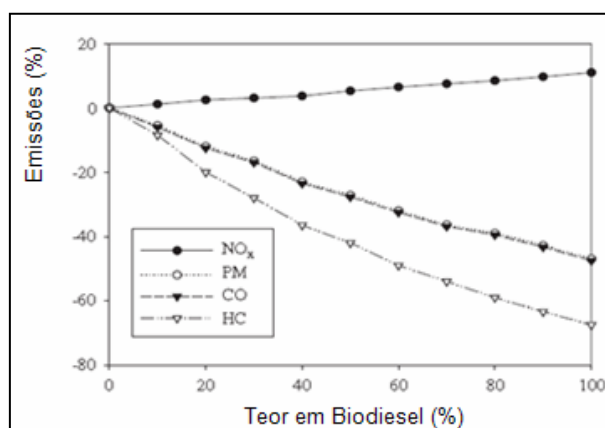


Figura 1.7- Representação gráfica da variação das emissões em relação ao diesel fóssil para diferentes misturas de biodiesel (adaptado da referência [16]).

Por último, como o biodiesel é produzido a partir de biomassa, a emissão de CO₂ é considerada neutra, porque no processo de combustão, a quantidade de CO₂ libertada para a atmosfera é aproximadamente a mesma do que a utilizada na fotossíntese e no crescimento das plantas. Deste modo o ciclo de carbono é considerado fechado. [23]

O CO₂ é um dos gases que mais contribuem para o aquecimento global. O biodiesel puro (B100) reduz mais de 75% das emissões de CO₂ quando em comparação com o diesel fóssil. [16,18]

Tabela 1.3: Vantagens e Desvantagens do biodiesel como combustível em relação ao diesel convencional. [22]

Parâmetros	Vantagens	Desvantagens
Ambientais	Diminuição das emissões de gases de efeito de estufa	Aumento das emissões NO _x
	Menos emissões de SO ₂ e de partículas	
	Redução da emissão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em cerca de 50%	Riscos de poluição das águas por pesticidas e do solo por nitratos
	Redução das emissões de CO ₂	
	Menor poluição dos oceanos devido à extracção e transporte de petróleo	
Maior biodegradabilidade		
Operacionais	Pode ser utilizado directamente em motores diesel de injeção directa	A baixas temperaturas pode ocorrer o espessamento/congelamento do biodiesel.
	Desempenho e durabilidade do motor equivalente	
	Não é inflamável nem tóxico	Corrosão de componentes de borracha e entupimento de filtros (no início de funcionamento a biodiesel por dissolução de coque existente no motor)
	Mais seguro por possuir um ponto de inflamação mais elevado	
	Melhores qualidades lubrificantes	
A possibilidade de utilizar os mesmos postos de abastecimento	Degradação em armazenamento por longos períodos de tempo	
Económicos	Utilização de uma grande variedade de matérias-primas, tais como óleos puros, óleos alimentares usados e produtos excedentes de outras indústrias (como gorduras animais)	Baixa competitividade face aos elevados custos de produção caso não haja incentivos fiscais
		Consumo de recursos (fertilizantes, combustível) e dependência da disponibilidade e variações no mercado de óleos vegetais

Na Tabela 1.3 resumem-se as vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel como combustível em comparação com a utilização do diesel convencional, tendo em conta aspectos ambientais, operacionais e económicos. Principalmente a nível ambiental, as vantagens do biodiesel face ao diesel fóssil são muito significativas contribuindo para que este seja encarado como uma verdadeira alternativa.

1.2.1.2. Biodiesel na União Europeia

Na União Europeia (UE), o biocombustível mais importante é o biodiesel e representa 82% da produção dos biocombustíveis. [18]

Actualmente, apesar do abrandamento do crescimento em relação aos anos anteriores, a União Europeia continua a ser o maior produtor de biodiesel a nível mundial. Em 2007 a produção na UE alcançou aproximadamente 6.434 milhões de litros (cerca de 60-65% da produção mundial). [24]

Segundo o *National Biodiesel Board*, os Estados Unidos ocupam o segundo lugar com uma produção de 1.700 milhões de litros em 2007, à frente do Brasil (com uma produção de cerca de 1.000 milhões de litros em 2007). A produção de biodiesel em países asiáticos (tais como Indonésia, Malásia, China, Índia) em 2007 estima-se que seja cerca de 1.000 milhões de litros. Globalmente, a produção mundial de biodiesel excede os 10 mil milhões de litros. [24]

A produção anual de biodiesel na UE é mostrada na figura abaixo. Os valores são expressos em milhões de litros e referem-se ao ano de 2007.

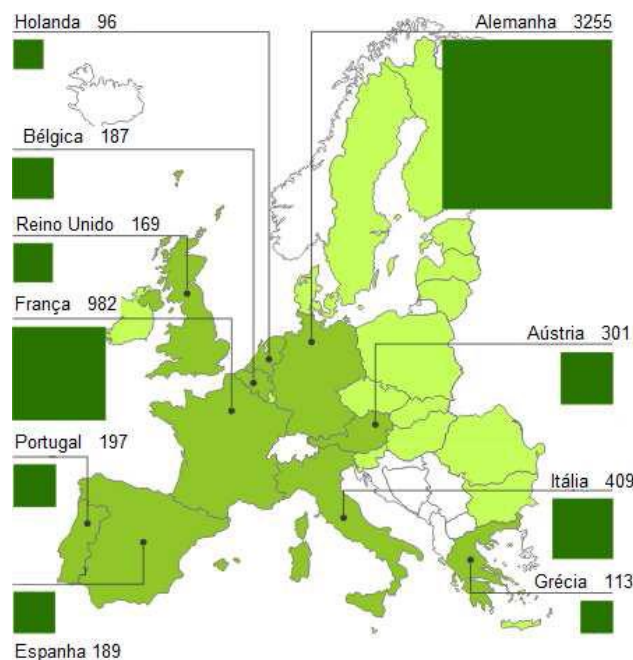


Figura 1.8- Produção de biodiesel na Europa no ano de 2007. (adaptado de [24])

Mais de metade do biodiesel (ou seja, cerca de 3,3 bilhões de litros em 2007) na União Europeia é produzido na Alemanha. A produção da Alemanha é seguida pela França, Itália e Áustria. Em conjunto, estes países representam mais de 75% de produção de biodiesel na Europa. Apesar da sua entrada tardia no mercado, Portugal ocupava em 2007 o quinto lugar com 197 milhões de litros em 2007. No ranking europeu Portugal é seguido pela Espanha, Bélgica, Reino Unido, Grécia e Países Baixos, com uma produção de 197 milhões de litros, em 2007. [24]

A Figura 2.8 mostra a evolução de produção de biodiesel ao longo dos últimos 6 anos nos principais países produtores da Europa.

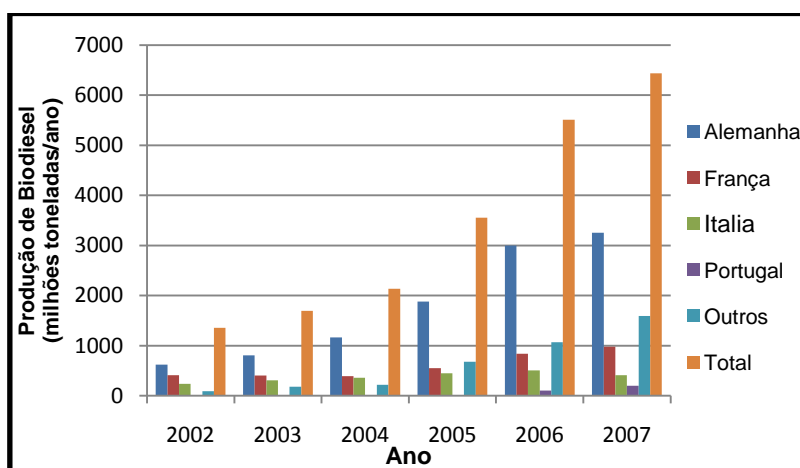


Figura 1.9 - Evolução anual da produção de biodiesel na Europa desde 2002 a 2007, em milhões de litros (adaptado da referência [24]).

1.2.1.3. Matérias-primas para a Produção de Biodiesel

A nível mundial, as principais matérias-primas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais semi-refinados e as gorduras animais, que pertencem à extensa família dos lípidos.

Os lípidos são biomoléculas do metabolismo de criaturas vivas, conseqüentemente, estão disponíveis na natureza. As suas funções são diversas. As mais importantes são as funções energética, estrutural e de isolamento térmico. A maioria dos lípidos são compostos essencialmente apolares, por isso são hidrofóbicos e são solúveis em

solventes orgânicos. Tipicamente, as gorduras são produzidas por animais e os óleos por plantas, mas ambos são constituídos principalmente por moléculas de triacilgliceróis, também designados por triglicéridos. [20]

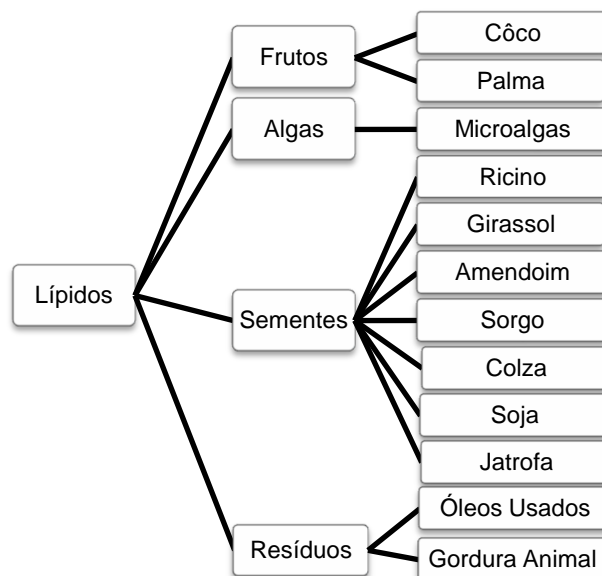


Figura 1.10 – Principais matérias-primas para a produção de biodiesel. [23]

A Figura 1.11 representa os triglicéridos, que não são mais do que ésteres de vários ácidos gordos associados a uma molécula de glicerol (1,2,3-propanotriol).

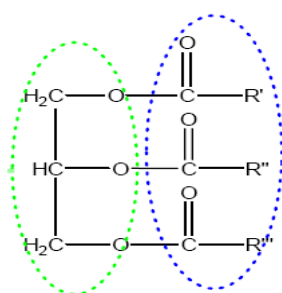


Figura 1.11 - Molécula de triglicéridos, onde se evidencia a estrutura do glicerol (a verde) e as moléculas de ácidos gordos (a azul, onde R1, R2, R3 são cadeias de carbono)

Os ácidos gordos que formam os triglicéridos dos óleos e gorduras que ocorrem na natureza, são predominantemente de número par, cadeia linear e ácidos monocarboxílicos alifáticos com cadeias que vão desde os 4 até aos 24 átomos de carbono (C₄ – C₂₄). Os ácidos gordos podem ser classificados como insaturados ou

saturados, ou seja, presença ou não de ligações duplas nos ácidos gordos que formam os triglicéridos. As gorduras têm maior percentagem de ácidos gordos saturados na sua composição, enquanto os óleos têm mais insaturados. Nas gorduras animais, os ácidos gordos saturados são mais de 50% dos ácidos gordos totais.

A nomenclatura associada aos ácidos gordos tem como base o número de átomos de carbono e número de ligações duplas, ou seja, um ácido gordo C18:1 terá uma cadeia com 18 átomos de carbono e uma ligação dupla. A nomenclatura referente aos ésteres alquílicos constituintes do biodiesel é idêntica. Os elevados teores em ácido esteárico (C18:0) e palmítico (C16:0) dão às gorduras animais as propriedades únicas, como por exemplo, o elevado do ponto de fusão e elevada viscosidade. [19, 20, 22]

Na Tabela 1.4, apresenta-se a composição e ácidos gordos de alguns óleos vegetais e de algumas gorduras animais em que foram feitos estudos sobre a possibilidade de serem usados como matéria-prima para a produção de biodiesel.

Tabela 1.4: Composição típica de alguns óleos e gorduras, em ácidos gordos (vest. - vestígios). [22]

Composição em ácidos gordos (% m/m)										
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0	C24:0
Oleos Vegetais										
Amendoim	-	-	7-12	1,5-5	64-86	4-15	0,5-1	<1,5	2-4	1-2
Coco	41-46	18-21	9-12	2-4	5-9	0,5-3	Vest.	Vest.	Vest.	-
Colza	Vest.	Vest.	2-4	1-2	52-66	17-25	8-11	0,5-1	0,5-2,0	0,5
Girassol	Vest.	Vest.	5,5-8	2,5-6,5	14-34	55-73	<0,4	<0,5	0,5-1,0	<0,5
Milho	Vest.	Vest.	9-12	1-3	25-35	40-60	<1	<0,5	<0,5	<0,5
Palma	Vest.	1-2	41-46	4-6,5	37-42	8-12	<0,5	<0,5	-	-
Sem. de algodão	Vest.	0,5-2,0	21-27	2-3	14-21	45-58	<0,2	<0,5	Vest.	Vest.
Soja	-	<0,5	8-12	3-5	18-25	49-57	6-11	<0,5	Vest.	-
Gorduras Animais										
Banha	<0,5	<1,5	24-30	12-18	36-52	10-12	<1	<0,5	-	-
Sebo	Vest.	2-4	23-29	20-35	26-45	2-6	<1	<0,5	Vest.	-

Outros compostos, tais como pigmentos, ceras, fosfolípidos, lipoproteínas, esteróis, terpenoides, ácidos gordos livres, hidratos de carbono e vitaminas (E, A e D), podem igualmente ser encontrados nos óleos e nas gorduras mas em menores concentrações. Mesmo os óleos refinados e as gorduras contêm pequenas

quantidades de ácidos gordos livres e água. Os teores em ácidos gordos livres e em água, mesmo quando em pequenas quantidades, são significativos, já que podem causar problemas na produção do biodiesel. [20]



Figura 1.12 – Exemplos de matérias-primas para a produção de biodiesel.
(a) Colza; (b) girassol; (c) fruto da árvore de palma; (d) coco; (e) soja; (f) fruto de jatrofa.
(adaptado da referência [23])

A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel é condicionada por factores de ordem geográfica, assim como pelo preço e a respectiva disponibilidade. Deste modo, nos Estados Unidos utiliza-se mais o óleo de soja, enquanto que na Europa são preferidos os óleos de colza e girassol, no Sudeste Asiático o óleo de palma e nas Filipinas, o óleo de coco. Existem ainda outras espécies das quais é possível extrair óleos não comestíveis, como é o caso da Jatrofa, e que são por isso consideradas como uma boa alternativa. [21]

Tal como já foi referido, as diferentes matérias-primas vão originar diferentes propriedades. Um biodiesel produzido a partir de um óleo com maior teor em ácidos gordos saturados é caracterizado por uma maior estabilidade oxidativa e elevado número de cetano mas com piores desempenhos a temperaturas mais baixas. Deste modo, os óleos com maior grau de insaturações são preferíveis para climas mais quentes. [23]

O óleo vegetal virgem semi-refinado é tecnicamente mais fácil de utilizar na produção de biodiesel, pois vem filtrado e apresenta uma composição mais constante, normalmente com baixo índice de acidez e praticamente isento de água. No entanto, também se pode utilizar como matéria-prima para a produção de biodiesel os óleos alimentares usados (OAU), provenientes de fontes domésticas e industriais. Esta alternativa é ambientalmente interessante porque evita que os óleos sejam despejados no esgoto com os consequentes problemas de E.T.A.R.s e impedindo a poluição das águas residuais não tratadas. No entanto, os produtos formados durante a utilização prolongada a quente dos óleos, como ácidos gordos livres e polímeros, podem afectar a reacção de transesterificação e as propriedades finais do biodiesel.

Actualmente, a utilização de óleos de microalgas para a produção de biodiesel tem sido apontada como uma boa alternativa. De facto, substituir todo o combustível usado nos transportes exigiria a produção de grandes quantidades de biodiesel e as oleaginosas, resíduos de óleos e gorduras animais não podem realisticamente satisfazer toda esta procura. Este cenário muda radicalmente, se forem utilizadas microalgas para a produção de biodiesel. [26]

As microalgas podem crescer em praticamente todos os locais com elevada exposição solar e diferentes espécies de algas produzem diferentes quantidades de óleo, sendo possível produzir algas com teor de óleo superior a 80% do seu peso [16]. Assim, devido à elevada produtividade, a produção de óleos a partir de algas revela-se bastante promissora visto que as produtividades por hectare chegam a ser 100 vezes superiores às das plantas superiores, tal como se pode ver na Tabela 1.5.

As microalgas possuem várias vantagens em relação às plantas superiores, tais como: (a) maior eficiência fotossintética; (b) maior produtividade em biomassa (crescimento mais rápido); (c) menores tempos de colheita (5 dias nas microalgas vs. 10 anos na floresta). [15] Contudo existem diversos problemas técnicos que não estão ainda resolvidos, tais como a estabilidade das espécies para a produção em larga escala e os custos associados à extracção do óleo das algas.

Tabela 1.5: Comparação de algumas matérias-primas para a produção de biodiesel. [26]

Cultura	Rendimento em óleo (L/ha)
Milho	172
Soja	446
Canôla	1190
Jatrofa	1892
Coco	2689
Óleo de palma	5950
Microalga ^a	136900
Microalgae ^b	58700

^a 70% óleo (em peso) na biomassa

^b 30% oil (em peso) na biomassa

Em termos de composição, o óleo das algas contém principalmente ácidos gordos saturados e monoinsaturados e encontram-se nas seguintes proporções médias: 36% oleico (18:1), 15% palmítico (16:0), 11% esteárico (18:0), 8,4% heptadecanóico, e 7,4% linoléico (18:2). A elevada percentagem de ácidos gordos saturados e monoinsaturados levará à produção de um combustível de qualidade já que a polimerização do combustível durante a combustão é substancialmente menor do que a que ocorreria com ácidos gordos poliinsaturados. [15]

1.2.1.4. Pré-tratamento das matérias-primas

A maioria das matérias-primas tem de sofrer um pré-tratamento antes de serem alimentadas à etapa que envolve a sua transformação em alquilésteres de ácidos gordos. Os óleos e gorduras podem sofrer diversos tipos de tratamento, como sejam a remoção de gomas, a desodorização, a redução dos ácidos gordos livre e o branqueamento. [22]

A remoção de gomas é muito comum para óleos e gorduras em bruto que contêm, normalmente, grandes quantidades de fosfatídeos. O processo utilizado consiste na precipitação das gomas após adição de ácido fosfórico e injeção de vapor de água. [22]

A desodorização permite reduzir a quantidade de cetonas e aldeídos, aclarar o produto através da destruição de carotenóides, reduzir a quantidade de pesticidas,

detergentes, metais, etc. Esta operação consiste numa destilação a vácuo (2 a 5 mmHg) a 240-270°C, sendo por isso dispendiosa em termos energéticos. [22]

A redução dos ácidos gordos livres pode ser efectuada por neutralização ou por extracção por solvente. A primeira consiste em adicionar uma base (NaOH, KOH) que leva à formação de sabão, que pode ser removido antes de qualquer outro tratamento subsequente. O segundo processo consiste em utilizar um solvente para remover os ácidos gordos livres ou os triglicéridos. [22]

Por último, o branqueamento é conseguido através da adição de carvão activado conseguindo-se a remoção de metais, água, insolúveis e pigmentos, reduzindo a cor e a possível turvação dos óleos e gorduras. [22]

1.2.1.5. Produção de Biodiesel

Tal como foi referido anteriormente, o maior problema na utilização directa dos óleos vegetais, como combustível nos motores é o facto de apresentarem uma elevada viscosidade. Assim, foram considerados diferentes métodos para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, tais como diluição com etanol ou diesel fóssil, microemulsificação, pirólise e transesterificação. [15]

1.2.1.5.1. Microemulsões

Para resolver o problema da alta viscosidade dos óleos vegetais foram estudadas microemulsões com solventes como o metanol, etanol e 1-butanol. As microemulsões são definidas como uma dispersão coloidal termodinamicamente estáveis de microestruturas fluidas com dimensões na gama dos 1 a 150 nm, formadas espontaneamente a partir de dois líquidos imiscíveis e geralmente de uma molécula anfifílica. [19]

Ziejeuski *et al.*, (1984) prepararam uma emulsão de 53% (v/v) de óleo de girassol, 13,3% (v/v) de etanol e 33,4% (v/v) de 1-butanol. Esta emulsão não-iónica apresentou viscosidade de $6,31 \times 10^{-6}$ m²/s a 40°C, número de cetano de 25, 0,01% de enxofre, 0,01% ácidos gordos livres e um teor em cinzas inferior a 0,01%. A viscosidade obtida

foi ainda menor quando se aumentou a concentração de 1-butanol. Schwab *et al.* (1987) concluíram que o 2-octanol foi definitivo na solubilização de metanol em trioleína e óleo de soja. Contudo, foram observados em laboratório depósitos de carvão e aumento da viscosidade. [19]

1.2.1.5.2. Pirólise

A pirólise é a conversão química de uma substância noutra causada pela aplicação de energia térmica e com o auxílio de um catalisador. Ocorre na ausência de ar e a clivagem das ligações químicas das moléculas de óleo ou gordura, produz moléculas mais pequenas, tais como, alcanos, alcenos, dienos, cicloalcanos, alquilbenzenos, ácidos carboxílicos, aromáticos e pequenas quantidades de produtos gasosos (Weisz *et al.*, 1979). [15,19]

A química da pirólise é difícil de caracterizar, devido à presença de variadas reacções e variados produtos de reacção possíveis de ser obtidos. Os materiais pirolizados podem ser óleos vegetais, gorduras de animais, ácidos gordos naturais e ésteres metílicos de ácidos gordos. A pirólise de gorduras tem vindo a ser estudada há mais de 100 anos, especialmente nos locais onde há escassez de petróleo. [19]

A primeira pirólise de óleo vegetal foi realizada numa tentativa de sintetizar petróleo a partir de óleo vegetal. Desde a I Guerra Mundial, muitos investigadores têm estudado a pirólise de óleos vegetais para obter produtos adequados ao motor diesel. Em 1947, foi investigado o craqueamento térmico (pirólise) em larga escala de óleo de tungue (Chang e Wan, 1947). Este óleo foi primeiro saponificado com óxido de cálcio e de seguida submetido à pirólise, obtendo-se crude que foi posteriormente refinado para se produzir diesel e pequenas quantidades de gasolina e querosene. [19]

O combustível líquido produzido a partir de pirólise foi semelhante quimicamente ao combustível convencional para motores diesel. [15]

O equipamento para o processo de pirólise é bastante dispendioso. Para além disso, apesar do produto obtido ser quimicamente semelhante ao diesel proveniente do petróleo, a remoção do oxigénio durante o processo térmico elimina qualquer benefício ambiental do produto. [19]

1.2.1.5.3. Transesterificação

De todos os métodos para a produção de biodiesel, a transesterificação é o processo mais adoptado para a diminuição da viscosidade. [15]

A transesterificação ou alcoólise é a reacção de uma gordura ou óleo com um álcool para formar ésteres e glicerol que ocorre na presença de um catalisador, utilizado para melhorar a velocidade da reacção e o rendimento [19]. A reacção é apresentada na Figura 1.13.

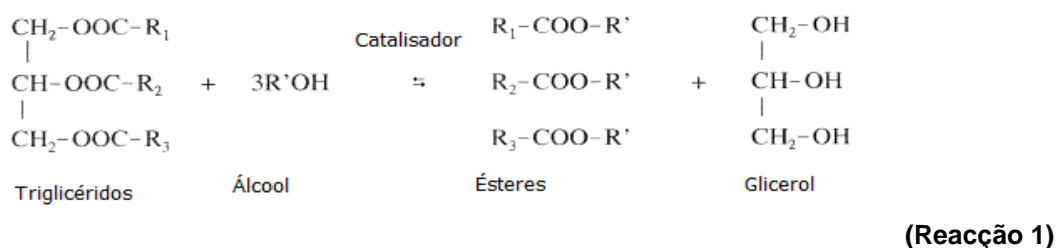
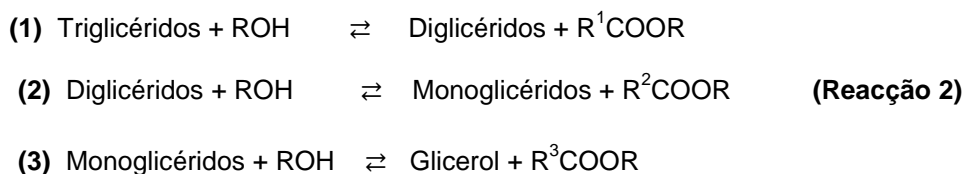


Figura 1.13 – Transesterificação dos triglicéridos com álcool. [19]

O processo de transesterificação consiste numa sequência de três reacções consecutivas reversíveis. A utilização dum excesso de álcool favorece a formação de produtos de reacção (ésteres). [15]



No processo de transesterificação uma molécula de triglicéridos reage com 3 moléculas de álcool na presença de um catalisador para produzir consecutivamente diglicéridos, monoglicéridos e finalmente glicerol e 3 moléculas de éster monoalquílicos.

Dos álcoois que podem ser utilizados no processo de transesterificação, os mais referidos são o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. De entre estes, o metanol e o etanol são os utilizados com maior frequência. [19]

A utilização de metanol na transesterificação é geralmente preferida por razões económicas, já que o metanol é mais barato do que o etanol, e por razões relacionadas com o processo, já que possui uma cadeia mais curta e uma maior

polaridade [19]. De facto, a maior polaridade do metanol torna mais fácil a separação entre os ésteres e a glicerina. Contudo, sob o ponto de vista ambiental, a utilização de etanol pode ser atractiva, uma vez que este pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade. No entanto, a utilização de etanol implica que este esteja isento de água, assim como o óleo utilizado como matéria-prima, pois caso contrário a separação da glicerina será difícil. [22]

O processo de transesterificação é influenciado por vários parâmetros, como o tipo e quantidade de catalisador, a razão molar álcool/óleo, a temperatura da reacção, a humidade e o teor de ácidos gordos livres na matéria-prima. [15]

O diagrama da Figura 1.13 resume de uma forma esquemática o processo de produção de biodiesel, desde a matéria-prima até ao produto final pretendido, ou seja, o biodiesel.

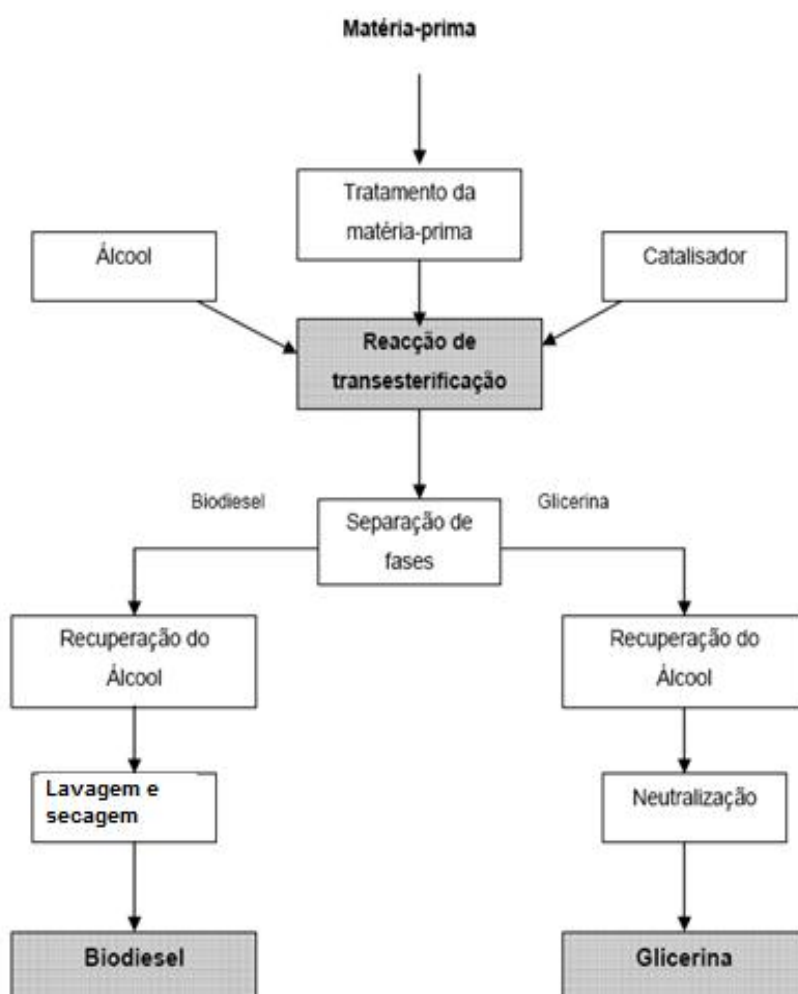


Figura 1.14 – Representação esquemática do processo de produção de biodiesel por transesterificação.

1.2.2. Catálise

Como já foi referido, para acelerar a reacção de transesterificação utiliza-se, normalmente, um catalisador que podem ser básicos, ácidos ou enzimas. No entanto, existem processos que não necessitam de catalisador, como é o caso da transesterificação com metanol supercrítico.

A *catálise* é o fenómeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria – o *catalisador* – aumenta a velocidade de uma reacção química sem ser consumido no processo (IUPAC,1976). Assim, a introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reaccional, energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de activação, com o conseqüente aumento de velocidade. [29]

Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, a catálise diz-se **homogénea**. Quando o catalisador constitui uma fase separada, a catálise é **heterogénea**. [29]

1.2.2.1. Catálise Homogénea

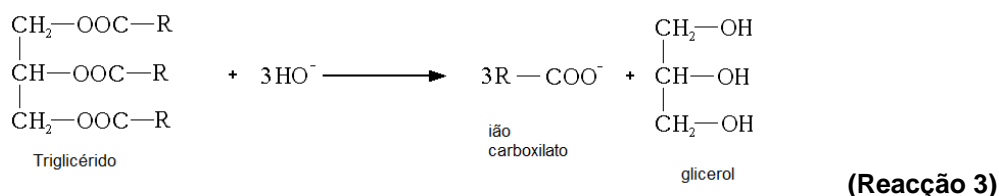
1.2.2.1.1. Processos de catálise ácida

Os principais catalisadores ácidos para o processo de transesterificação são ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido sulfónico. A catálise ácida conduz a elevados rendimentos em ésteres alquílicos (99%), mas as reacções são lentas, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima dos 100°C) e mais de 3 horas de reacção. Contudo, a transesterificação ácida é uma excelente via para se produzir biodiesel, a partir de matéria-prima com elevada quantidade de ácidos gordos livres. [15, 22, 27]

Tanto na catálise ácida como na básica, se for utilizado um excesso de álcool, obtém-se uma maior conversão em triglicéridos, mas a recuperação da glicerina torna-se uma tarefa bastante difícil. Por isso é fundamental que seja previamente determinado experimentalmente a relação óptima entre o álcool e a matéria-prima. [27]

1.2.2.1.2. Processos de catálise básica

O processo de produção de biodiesel por catálise básica é mais rápido do que o processo de catálise ácida. Esta característica, a par dos catalisadores alcalinos serem menos corrosivos que os ácidos, torna os processos de catálise básica mais atractivos do ponto de vista industrial [20, 22]. Contudo, na presença de ácidos gordos livres e de água ocorre a formação de sabões, de acordo com a seguinte reacção:

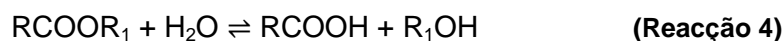


Se o sabão for o produto final formar-se-á uma emulsão que torna o processo de decantação e purificação das fases mais difíceis e dispendiosos. [19]

Como catalisadores básicos homogéneos podem ser utilizados alcóxidos (metóxido de sódio e etóxido de sódio) ou hidróxidos de metais alcalinos (hidróxido de potássio e hidróxido de sódio). [9]

Os sais metilato são mais reactivos que os correspondentes hidróxidos, mas são mais caros, dão origem a vários co-produtos e exigem óleos de elevada qualidade e metanol livre de água. Por outro lado, os hidróxidos de sódio e potássio reagem com o álcool para dar água. Esta reacção é indesejável, pois a água pode reagir com os triglicérides, ácidos gordos ou ésteres (reacção de hidrólise), com posterior saponificação (Reacção 3) dos ácidos gordos livres formados nessa reacção. [9]

Seguidamente é apresentada a reacção de hidrólise [15]:



No entanto, apesar da sua menor reactividade, os hidróxidos de sódio e potássio podem também conduzir a rendimentos de reacção elevados apenas aumentando a quantidade de catalisador utilizada. [15]

1.2.2.2. Processos de catálise enzimática

O biodiesel pode ser obtido por biocatálise na presença de enzimas. A utilização de enzimas no processo de transesterificação já foi testada com alguns óleos e gorduras, mas a utilização em processos industriais ainda não é possível. [15]

As lipases são enzimas já utilizadas para catalisar algumas reacções como a hidrólise de glicerol e alcoólise, mas foi descoberto que podem também ser utilizadas como catalisadores para as reacções de transesterificação. [27]

As enzimas, tais como as lipases, são efectivamente capazes de catalisar a transesterificação de triglicéridos, quer em sistemas aquosos ou não aquosos. Neste processo o subproduto, glicerol, pode ser facilmente removido sem qualquer processo complexo, e os ácidos gordos livres presentes nos óleos e gorduras podem ser completamente convertidos a alquilésteres. Em geral, o custo de produção das enzimas é superior quando em comparação com os catalisadores básicos. [28]

1.2.2.3. Transesterificação com álcool supercrítico

Na transesterificação convencional para a produção de biodiesel, os ácidos gordos livres e a água causam alguns efeitos negativos, tais como a formação de sabão, consumo de catalisador e conseqüente redução da sua eficácia, originando uma baixa conversão em ésteres metílicos. Para superar esses problemas, foi desenvolvido um novo processo de produção de biodiesel utilizando álcool supercrítico.

Através deste processo, a mistura metanol/óleo encontra-se numa única fase. Isto acontece devido ao baixo valor da constante dieléctrica do metanol no estado supercrítico. Como resultado, a conversão é total num curto espaço de tempo.

Comparado com os processos catalíticos, o processo com metanol supercrítico é mais simples na purificação dos produtos, tem um menor tempo de reacção e é sustentável tanto do ponto de vista ambiental como energético. No entanto, a reacção requer temperaturas e pressões elevadas (525-675 K e 35-60 MPa). [15]

Na Tabela 1.6 resumem-se as vantagens e desvantagens das principais tecnologias para a produção de biodiesel.

Tabela 1.6: Comparação das diferentes tecnologias para a produção de biodiesel. [27]

Variável	Catalisadores Básicos	Lipases	Álcool Supercrítico	Catalisadores Ácidos
Temperatura de reacção (°C)	60-70	30-40	239-385	55-80
Ácidos gordos livres na matéria-prima	Produtos saponificáveis	Ésteres metílicos	Ésteres	Ésteres
Água na matéria-prima	Interferência na reacção	Não Influencia	-	Interferência na reacção
Rendimento em ésteres metílicos	Normal	Elevado	Bom	Normal
Recuperação da glicerina	Difícil	Fácil	-	Difícil
Purificação dos ésteres metílicos	Lavagem repetida	Sem	-	Lavagem repetida
Custo de produção do catalisador	Baixo	Elevado	Médio	Baixo

1.2.2.4. Transesterificação com catalisadores heterogéneos

Os catalisadores básicos homogéneos proporcionam velocidades de transesterificação muito mais elevadas quando em comparação com os catalisadores heterogéneos. No entanto, são necessárias grandes quantidades de água para transferir os catalisadores da fase orgânica para a fase aquosa, tornando bastante onerosa a separação dos catalisadores homogéneos. A catálise heterogénea tem sido objecto de forte investigação, porque estes catalisadores apresentam muitas vantagens, já que não são corrosivos, são ambientalmente mais favoráveis, são fáceis de recuperar e podem por isso ser reutilizados. Além disso, as suas propriedades como a actividade, selectividade e ciclo de vida podem ser modeladas. [27,30]

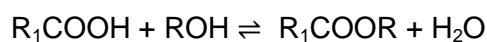
A Tabela 1.7 apresenta uma comparação entre a catálise homogénea e a heterogénea.

Tabela 1.7: Comparação entre os diferentes tipos de catálise envolvidos na produção de biodiesel. [32]

Parâmetros	Catálise Homogénea	Catálise Heterogénea
Velocidade da reacção	Rápida e elevada conversão	Conversão moderada
Catalisador após reacção	Catalisador não pode ser recuperado, deve ser neutralizado	Pode ser recuperado
Processo	Uso limitado em processos contínuos	Operação possível em leito fixo, em contínuo
Presença de água ou ácidos gordos livres	Sensível	Não sensível
Reutilização do catalisador	Não é possível	Possível
Custo	Comparativamente caro	Potencialmente mais barato

1.2.2.4.1. Catalisadores heterogéneos ácidos

As matérias-primas de baixa qualidade contêm elevados teores de ácidos gordos livres, o que inviabiliza a utilização directa de catálise básica. Os catalisadores homogéneos ácidos são menos sensíveis aos ácidos gordos livres e podem realizar simultaneamente as reacções de esterificação e transesterificação. Em seguida é apresentada a reacção de esterificação dos ácidos gordos livres, onde ocorre a conversão dos ácidos gordos livres em biodiesel.



Apesar das reacções serem lentas e exigirem maiores temperaturas, através da catálise heterogénea ácida é possível produzir biodiesel a partir de matérias-primas de baixo custo, diminuindo assim os custos de produção. Além disso, ao substituir os catalisadores homogéneos ácidos por heterogéneos, a corrosão e os problemas ambientais que lhe estão associadas podem ser evitados e os protocolos de purificação do produto reduzidos, simplificando significativamente a produção de biodiesel e reduzindo os custos. [33]

Na literatura são referidos vários catalisadores heterogêneos. Por exemplo, já foram realizados alguns estudos utilizando resinas de permuta-iônica, tais como Amberlyst-15 e Nafione com bons resultados. No entanto, a maioria das resinas de troca iônica não são estáveis a temperaturas acima de 140°C, impedindo a sua aplicação em reações que requerem altas temperaturas. [33]

Alguns óxidos de metais de transição têm também sido alvos de estudo, devido às suas propriedades ácidas, tais como o óxido de zircônio, óxido de titânio e óxido de zinco. [34]

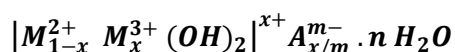
Os zeólitos apresentam boas características para serem catalisadores em sínteses orgânicas. Por exemplo, os zeólitos podem ser sintetizados com diferentes estruturas cristalinas, tamanhos dos poros e diferentes razões Si/Al, o que permite ajustar diferentes propriedades catalíticas, tais como a força ácida. [35]

1.2.2.4.2. Catalisadores heterogêneos básicos

Recentemente têm sido publicados numerosos estudos que referem a investigação de catalisadores heterogêneos básicos em reações de transesterificação. Estes referem o hidrotalcites, óxidos alcalino-terrosos e zeólitos que, por terem alguns deles sido objecto de estudo deste trabalho são descritos em seguida com mais pormenor.

1.2.2.4.2.1. Hidrotalcites

As hidrotalcites ou hidróxidos duplos lamelares são argilas aniônicas naturais que contêm aniões carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Os hidróxidos duplos lamelares, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados em laboratório a um custo relativamente baixo. Estes compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral: [36]



Onde: M^{2+} representa um catião metálico divalente

M^{3+} representa um catião metálico trivalente

A^{m-} representa um anião intercalado com carga m^- .

Para entender a estrutura das hidrotalcites, é necessário primeiro conhecer a estrutura da brucite. Na estrutura da brucite, $(Mg(OH)_2)$, os íons Mg^{2+} estão localizados no centro dos octaedros e os íons hidróxido nas arestas. As lamelas da brucite são neutras. Com a substituição de cátions divalentes por trivalentes nestas camadas, obtêm-se uma lamela carregada positivamente. Para serem estabilizadas, estas lamelas necessitam de aniões intercalados entre as mesmas, empilhando-as e resultando na estrutura da hidrotalcite, que está representada esquematicamente na Figura 1.14.

O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares é constituído essencialmente por moléculas de água e aniões, tanto orgânicos como inorgânicos. [36]

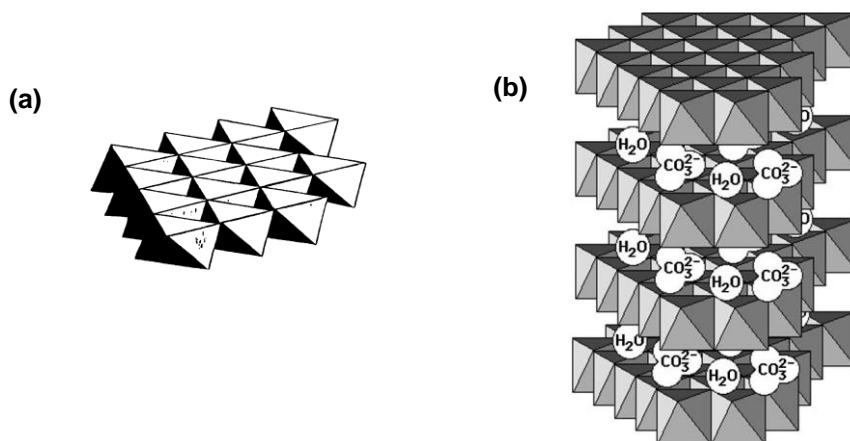


Figura 1.15 – (a) Estrutura esquemática da Brucita $(Mg(OH)_2)$. [37] (b) Estrutura ideal dos hidróxidos duplos lamelares. [36]

Em relação aos cátions, têm sido sintetizadas e estudadas uma grande variedade de hidrotalcites em que os cátions divalentes são o: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn; e os cátions trivalentes podem ser de: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga [36]. Contudo, as hidrotalcites mais referidas na literatura são constituídas por cátions de Mg^{2+} e Al^{3+} .

As variações no teor de Al^{3+} (x) provocam modificações na basicidade dos catalisadores, sendo o intervalo recomendado de $0,25 < x < 0,44$. Fora desses limites, a elevada densidade de Mg^{2+} e Al^{3+} levará à formação de $Mg(OH)_2$ e $Al(OH)_3$, respectivamente. A razão entre os cátions di e trivalentes nos hidróxidos duplos lamelares (M^{2+}/M^{3+}) determina a densidade de carga na lamela, tendo esta uma grande influência sobre as propriedades do material, como a cristalinidade e a capacidade de troca iónica. [38]

Na maioria das suas aplicações, as hidrotalcites são utilizadas na forma calcinada que é constituída por uma solução sólida de óxidos metálicos. De facto, a decomposição térmica dos hidróxidos de dupla camada é um processo importante para estes materiais que dá origem aos correspondentes óxidos mistos de interesse industrial para catálise e outras aplicações práticas. Para a hidrotalcite do sistema $Mg-Al-CO_3^{2-}$, observa-se que, tanto no material natural como o material sintético, as decomposições dependem da temperatura e são atribuídas a certas espécies presentes. Assim, para temperaturas baixas (abaixo de 373 K) ocorre a desidratação das hidrotalcites que é acompanhada por um rearranjo dos grupos carbonato. A desidroxilação começa a cerca dos 400K e envolve a decomposição de parte dos iões hidróxido e iões carbonato intercalados, dando origem aos óxidos-hidróxidos mistos. Para temperaturas acima dos 500 K, observa-se a decomposição dos restantes iões hidróxido, formando-se um óxido duplo de magnésio e alumínio, com colapso da estrutura lamelar. Após o colapso das camadas, é possível regenerar a estrutura original da hidrotalcite. A taxa de reversibilidade diminui com o aumento da temperatura de calcinação. [38, 39]

Os óxidos mistos formados após calcinação dos hidróxidos duplos lamelares, apresentam algumas propriedades interessantes, tais como: **elevada área superficial**, **efeito sinérgico** entre os elementos (que favorece o desenvolvimento de propriedades básicas) e o **efeito memória** (que permite a regeneração da estrutura original, sob condições não muito exigentes). [35]

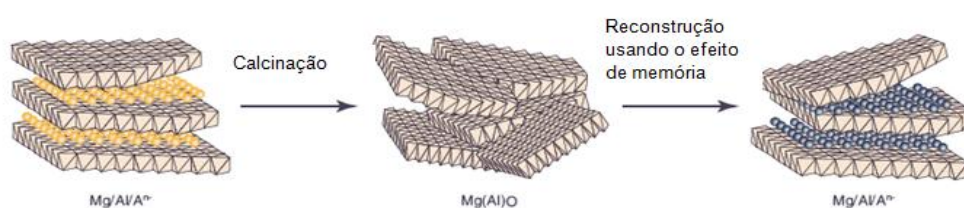


Figura 1.16: Representação simplificada do processo de reconstrução de hidrotalcites calcinadas [adaptado 41]

Wenlei Xie *et al.* [40] investigaram o uso de hidrotalcites calcinadas na metanólise de óleo de Soja. Quando a reacção foi realizada em refluxo de metanol, com razão molar metanol/óleo de 15:1, durante 9 h, 7,5% (em massa) de catalisador com uma razão Mg/Al de 3, a conversão foi de 67%.

Leckerq *et al.* testaram o uso de hidrotalcites comerciais calcinadas, na transesterificação de óleo de Colza, à temperatura de 60°C, obtendo baixas

conversões provavelmente devido à baixa temperatura adoptada neste processo. *Cantrel et al.*, pelo contrário, obtiveram resultados satisfatórios ao utilizarem hidrotalcites calcinadas como catalisador da transesterificação de glicerol-tributirato com metanol, obtendo-se 74.8% de conversão a 60°C durante 3 horas. [42]

A deposição de catiões de metais nas hidrotalcites produz novos centros com diferentes propriedades ácido-base. A mudança nas propriedades ácido-base das hidrotalcites pode ter efeito sobre a sua actividade catalítica. Santos *et al.* [44] investigaram o uso de hidrotalcites de magnésio e alumínio (Mg/Al=3) modificadas com Zn, Sn, Ba, Mn, Ce e Ca, na metanólise de óleo de soja. A metanólise do óleo de soja foi realizada a 70°C para tempo reaccional de 3 h e rácio metanol/óleo de 9:1. Foram obtidos bons resultados em termos de rendimento e qualidade final do biodiesel. As reacções catalisadas com hidrotalcite alterada com cério obtiveram resultados notáveis, com conversões entre os 70% e os 90%.

1.2.2.4.2.2. Óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos

A produção de biodiesel é um processo contínuo, pelo que um catalisador industrial deve ser fácil de preparar em grande escala. É por este motivo que os óxidos metálicos têm sido estudados, já que a sua preparação é relativamente simples. Além disso, este tipo de catalisadores tem-se mostrado promissor para as reacções de transesterificação. [47]

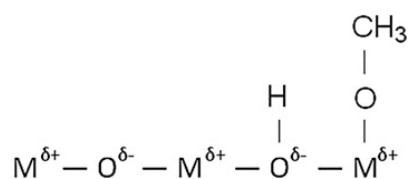


Figura 1.17 – Estrutura na superfície dos óxidos metálicos.

A origem dos centros básicos destes catalisadores tem sido objecto de estudo, e acredita-se que, geralmente, estes são gerados na presença do par iónico $\text{M}^{2+} - \text{O}^{2-}$ em diferentes estados de coordenação. A força básica dos óxidos e hidróxidos do segundo grupo aumenta com o aumento do período, ou seja, $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$.

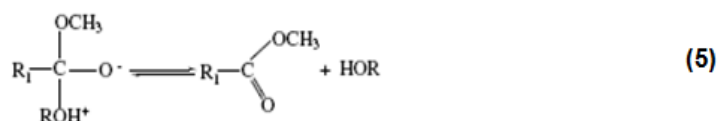
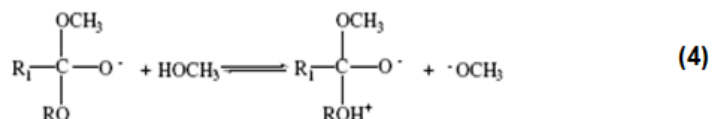
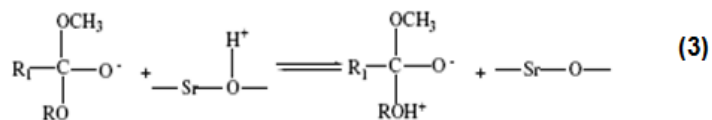
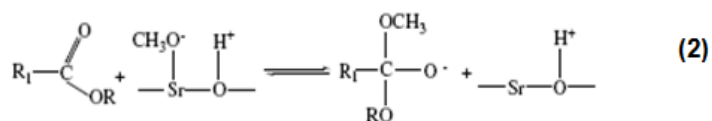
Isto sugere que a actividade catalítica dos óxidos de metais alcalino-terrosos para a transesterificação está relacionada com a sua alcalinidade. [32,45]

O **óxido de bário**, a base mais forte, mostra elevada reactividade catalítica. No entanto, na prática este óxido não pode ser utilizado, já que é solúvel em metanol e forma compostos complexos de elevada toxicidade. [48]

O **óxido de estrôncio** tem elevada actividade catalítica e é insolúvel em metanol; contudo, este tem elevada tendência para reagir com CO₂ e água presentes no ar, para formar SrCO₃ e Sr(OH)₂, diminuindo a sua actividade catalítica. [48]

No entanto, X. Liu et al. [43] estudaram o uso de SrO como catalisador para a reacção de transesterificação de óleo de soja, e os resultados experimentais mostraram que o SrO tem elevada actividade catalítica, boa estabilidade, forte basicidade e elevado ciclo de vida, já que é insolúvel em metanol. A transesterificação de óleo de soja, com este catalisador, excede os 95% de ésteres metílicos em apenas 30 minutos.

As reacções catalíticas ocorrem na superfície dos catalisadores. O mecanismo reaccional é o seguinte: No primeiro passo, ocorre a formação de CH₃O⁻, que tem um carácter fortemente básico e elevada actividade catalítica na reacção de transesterificação (Eq.(1)). No segundo passo, o átomo de carbono do grupo carbonilo da molécula de triglicéridos atrai o anião metóxido da superfície do SrO para formar um intermediário tetraédrico (Eq. (2)). No terceiro passo, o intermediário tetraédrico capta o ião H⁺ a partir da superfície do SrO (Eq. (3)). O intermédio tetraédrico também pode reagir com metanol para formar aniões metóxido (Eq. (4)). No último passo, o rearranjo do intermediário tetraédrico resulta na formação de biodiesel (Eq. (5)). [43]



O **óxido de cálcio** tem atraído muitas atenções como catalisador das reacções de transesterificação, uma vez que possui elevada basicidade, baixa solubilidade em metanol e devido ao facto de poder ser sintetizados a partir de fontes como calcário e hidróxido de cálcio, matérias-primas baratas. [34]

No caso da produção de biodiesel, Granagos et al. testaram a utilização de óxido de cálcio na metanólise de óleo de girassol. Após 100 minutos de reacção, houve uma conversão de 94%, a 60°C e numa razão molar metano/óleo de 13:1.

Neste estudo verificou-se também que o óxido de cálcio é rapidamente hidratado e carbonatado quando em contacto com o ar, envenenando assim os centros activos do catalisador. A fim de evitar a redução da sua actividade catalítica, o catalisador deve ser sujeito a um tratamento térmico. [34]

Gryglewicz et al. também utilizaram CaO como catalisador para a transesterificação de óleo de colza com metanol e passados 170 minutos, o rendimento em ésteres metílicos era de 93%. [34]

Arzamendi G. et al. [49] estudaram o efeito da calcinação no óxido de cálcio e verificaram que este óxido é o único alcalino-terroso que apresenta actividade catalítica mesmo sem ser calcinado. No entanto, quando calcinado durante 12 horas a 773 K, este torna-se praticamente inactivo, apesar de não haver sinterização do catalisador. Esta actividade do catalisador pode ser atribuída à presença de centros activos associados a superfície de hidróxido de cálcio que desaparecem com a calcinação. Verificou-se também que tanto o CaO, como o Ca(OH)₂ apresentam elevada selectividade para os produtos intermédios da reacção, especialmente monoglicéridos.

O CaO mostra razoável actividade na reacção de transesterificação. Contudo, outros estudos demonstram que é difícil a separação do catalisador dos produtos da reacção, já que o catalisador forma uma suspensão com a mistura metanol-óleo [48]. Além disso, utilizando CaO como catalisador a velocidade de reacção é lenta e demora cerca de 2 horas para se atingir o equilíbrio. [43]

O **óxido de magnésio** é usado em várias reacções orgânicas devido às suas propriedades ácido-base e pela grande área superficial que esse material pode alcançar.

A deposição de catiões de metais no óxido de magnésio produz novos centros com diferentes propriedades ácido-base. Vários estudos mostraram que a mudança nas propriedades ácido-base do MgO induzida pela promoção com catiões de metais alcalinos aumentam as propriedades electrodoadoras do MgO e como consequência, aumenta também a sua actividade catalítica. A alta área superficial do óxido de magnésio é obtida segundo a literatura, pela hidratação do MgO comercial com água destilada e maceração constante, seguido de calcinação. [46]

Em 2006, o IFP (Instituto Francês do Petróleo) desenvolveu um processo usando catalisadores heterogéneos. O catalisador utilizado foi um óxido misto de zinco e alumínio. O processo opera a 200-250 °C, mas são conseguidos teores em ésteres metílicos elevados e o tratamento do biodiesel é muito mais simplificado. Neste processo o glicerol é produzido com elevada pureza (pelo menos 98%) e livre de qualquer sal contaminante. Este aspecto é muito importante do ponto de vista económico, pois reduz o custo de obtenção de glicerol, aumentando assim a rentabilidade do processo. [45]

Um dos principais problemas associados aos catalisadores heterogéneos é a formação de três fases com álcool e óleo, que pode conduzir a limitações difusionais e consequentemente à redução da velocidade da reacção. Estas limitações podem ser reduzidas através do uso de co-solventes, que promovem a miscibilidade do óleo e metanol, ou através de suportes catalíticos. Utilizando suportes é possível aumentar a área superficial do catalisador. Na produção de biodiesel, os suportes mais referidos são a alumina, sílica, óxido de zinco e óxido de cálcio. [34]

1.2.3. Métodos de Preparação de Catalisadores

As principais propriedades dos catalisadores (actividade, selectividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação.

A preparação de um catalisador compreende um determinado número de operações unitárias, cuja ordenação e condições operatórias diferem conforme se trata de um catalisador mássico ou de um catalisador suportado.

Os catalisadores podem ser divididos em duas classes consoante o método de preparação: **catalisadores mássicos**, normalmente formados por uma única fase activa, ou por **catalisadores suportados**, ou seja, catalisadores em que a fase activa está dispersa num suporte inerte ou numa segunda fase activa.

O esquema geral de preparação dos catalisadores mássicos e suportados é o seguinte: precipitação, gelificação, transformações hidrotérmicas, filtração, lavagem, secagem, "enformagem", calcinação e activação.

No caso dos catalisadores preparados por precipitação, o tipo de estrutura porosa e área específica dependem das condições experimentais, tais como, pH do meio, concentração das soluções utilizadas, tipo de solventes, temperatura, velocidade de precipitação, maturação do precipitado, lavagem, secagem e tratamentos térmicos (activação).

A preparação de catalisadores por precipitação constitui o método mais conhecido e mais usado para a preparação de óxidos mono e multimetálicos.

O objectivo desta operação é precipitar um sólido a partir duma solução, obtendo-se um precipitado ou um gel cuja natureza determina a estrutura e as propriedades do produto final. O precipitado forma-se descontinuamente (ou seja, com separação de fases), a partir duma solução líquida homogénea.

Por razões económicas, a água é o solvente mais usado. No entanto, se os precursores não forem solúveis poderão usar-se solventes orgânicos (álcoois, aldeídos, ésteres, glicóis, etc.). As partículas que não têm afinidade pela água formam colóides hidrofóbicos. Estas partículas formam facilmente floculos e o precipitado coloidal resultante é facilmente filtrado. As partículas que têm grande afinidade pela

água formam colóides hidrofílicos, que são difíceis de flocular e a massa gelatinosa difícil de filtrar. [29]

O processo de preparação por precipitação de catalisadores, permite preparar catalisadores com um componente, suportes e mistura de catalisadores. A preparação de catalisadores multimetálicos é realizada por co-precipitação dos precursores. A co-precipitação raramente permite uma boa homogeneidade a nível macroscópico. A composição do precipitado depende da diferença de solubilidades entre os componentes e da química que ocorre durante a precipitação. [29]

No caso dos catalisadores suportados o esquema de preparação é o seguinte: preparação do suporte (tal como descrito para os catalisadores mássicos); impregnação (fase activa no suporte), filtragem e secagem; calcinação (decomposição compostos de partida) e redução (espécie metálica).

Nos catalisadores preparados por impregnação, o suporte transmite ao catalisador a sua morfologia, a sua textura e a sua resistência mecânica. Neste caso, a dispersão da fase activa no suporte, depende de factores como a concentração das soluções, tipo de solvente, temperatura, agitação, secagem e tratamentos térmicos. [29]

Os sais precursores das espécies activas são normalmente usados em fase aquosa e, se possível, devem utilizar-se aniões que se possam eliminar facilmente por lavagem (cloretos, sulfatos) ou se decomponham a temperaturas baixas (nitratos, carbonatos). Após impregnação são necessários tratamentos térmicos, que visam obter a melhor dispersão possível do agente activo. [29]

A calcinação realiza-se normalmente sobre ar ou azoto, a temperaturas elevadas. Durante a calcinação podem ocorrer várias transformações: (i) reacções químicas de decomposição dos precursores dos agentes activos, com libertação de espécies voláteis, que conferem porosidade ao catalisador; (ii) alteração da estrutura cristalina, com mudança de fase, passagem de estrutura cristalina a amorfa ou estabilização da estrutura cristalina; (iii) modificação da textura por sinterização (aglomeração de partículas), com alteração da área específica.

1.2.4. Caracterização de Catalisadores

A caracterização físico-química de catalisadores heterogêneos é fundamental para se poderem explicar e prever algumas das suas principais propriedades: actividade, selectividade e estabilidade.

Seguidamente indicam-se os principais métodos de caracterização de catalisadores.

1.2.4.1. Análise granulométrica por dispersão de Raios Laser

Este método granulométrico, baseia-se no princípio de que o ângulo de difracção é inversamente proporcional à dimensão da partícula. O equipamento deste tipo mais divulgado é o Malvern Mastersizer. Em seguida é apresentado um esquema de funcionamento deste equipamento (Figura 1.18).

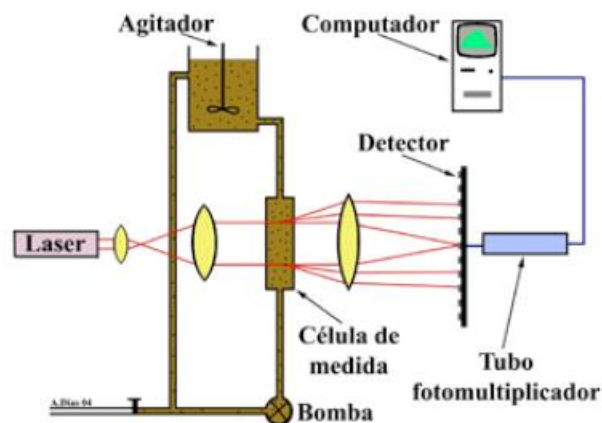


Figura 1.18 - Esquema de funcionamento de um analisador por difracção laser.

Como foi referido, através do Malvern Mastersizer 2000 é possível determinar a distribuição de tamanho de partículas de uma determinada amostra, assim como o seu diâmetro médio. Este diâmetro pode ser um diâmetro médio linear, em superfície ou em volume, sendo que o diâmetro que melhor traduz o comportamento de uma amostra depende da situação. Em operações que envolvam transferência de massa à superfície o diâmetro médio em superfície, $D_{3,2}$ ou diâmetro de Sauter é o diâmetro médio normalmente utilizado.

Esses diâmetros, $D_{4,3}$ (Brouckere ou Herdan), $D_{3,2}$, (equivalente a diâmetro de sauter) ou o $D_{1,0}$, não são mais do que os valores resultantes de médias ponderadas de diâmetros. Assim, estes diâmetros diferem entre si porque os pesos de ponderação utilizados são diferentes. O $D_{3,2}$ ou $D_{4,3}$ são calculados pela seguinte equação:

$$D_{[M,N]} = \left[\frac{\sum V_i d_i^{M-3}}{\sum V_i d_i^{N-3}} \right]^{\frac{1}{M-N}}$$

em que V_i é a frequência relativa da distribuição em volume, d_i é o diâmetro médio da classe i e $M= 3$ ou 4 e $N= 2$ ou 3 .

O diâmetro que melhor traduz o comportamento de uma amostra depende da situação. Em operações que envolvam transferência de massa à superfície utiliza-se normalmente o $D_{3,2}$ ou diâmetro de sauter.

1.2.4.2. Espectroscopia de Infravermelho

A região do infravermelho do espectro electromagnético vai dos 14000 aos 50 cm^{-1} e subdivide-se em três áreas: o infravermelho distante (400-50 cm^{-1}); o infravermelho médio (MIR, 4000-400 cm^{-1}); e o infravermelho próximo (NIR).

Na região MIR é possível fazer a correspondência entre as bandas de absorção e a vibração de determinados grupos funcionais. Ao contrário da região NIR, onde raramente se obtêm bandas bem definidas, mas sim bandas largas e sobrepostas que raramente se podem atribuir a uma entidade química específica.

A localização exacta destas bandas depende da influência da restante molécula. As frequências características de absorção na região MIR de determinados grupos funcionais constituem uma ferramenta útil na sua análise qualitativa e no estudo da sua estrutura das moléculas em causa. Mais ainda, a espectroscopia MIR é apropriada para a análise quantitativa, uma vez que a intensidade das bandas do espectro pode ser proporcional à concentração do respectivo grupo funcional, conforme evidenciado pela lei de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

A - absorvância da banda

ϵ - absorvidade molar, característica de cada grupo funcional

b - percurso óptico

c – concentração do grupo funcional.

A utilização da geometria de reflexão total atenuada (ATR) pode simplificar e tornar mais expeditas as medições de MIR. O ATR tem um percurso óptico bem definido, que depende do número de inter-reflexões quando a luz passa através do cristal, o que melhora a repetibilidade da análise espectral.

Neste trabalho foi utilizado um dispositivo ATR de reflexão única horizontal (HATR), no qual o disco de amostragem do acessório contém um cristal de ZnSe com 2 mm de diâmetro. Este tipo de acessório contém um espelho de transferência que direcciona o feixe de radiação infravermelha para um extremo do cristal (que transmite a radiação infravermelha), enquanto que um segundo espelho direcciona o feixe emitido na outra extremidade do espelho do detector (como é visível na Figura 1.19).

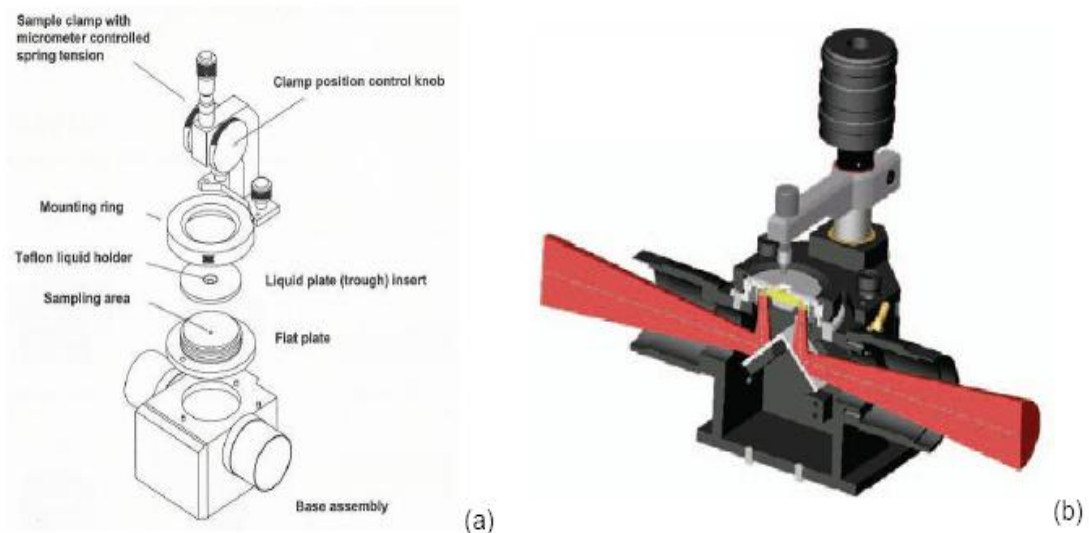


Figura 1.19 – (a) Esquema do dispositivo ATR de reflexão única horizontal; (b) e o seu modo de funcionamento

1.2.4.3. Difracção de raio X (método dos pós)

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difracção de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. [52]

Ao incidir um feixe de raios X num cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenómeno de difracção. A difracção de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação A), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difracção e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina): [52]

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (\text{A})$$

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difracção

Quando os raios X incidem numa substância de estrutura completamente aleatória, são dispersos em todas as direcções. Se existirem, no entanto, planos cristalinos mais ou menos ordenados, haverá direcções preferenciais nas quais se dá interferência construtiva dos raios X. [52]

A partir do difractograma X obtido de uma dada substância, pode-se fazer a sua identificação consultando um ficheiro ASTM (*American Society of Testing Materials*) que possui milhares de fichas correspondentes às várias substâncias, nomeadamente catalisadores. [29]

1.2.4.4. Determinação da área específica (método B.E.T.)

Os catalisadores porosos são formados por sólidos cuja superfície total (externa e interna do grão) pode ser até milhares de vezes superior à superfície externa do grão. Tal como é possível verificar através da Figura 1.20, um catalisador poroso possui poros com diferentes diâmetros.

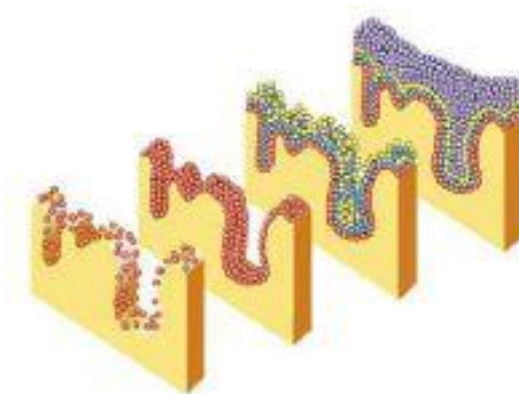


Figura 1.20 – Esquema de um catalisador poroso.

Deste modo, para além da área superficial externa é importante, para os catalisadores porosos, a determinação da área superficial interna.

S. Brauner, P.H. Emmet e E. Teller desenvolveram um modelo com o objectivo de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores. Neste modelo admite-se um equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção e a possibilidade de se formarem multicamadas adsorvidas.

Para calcular a área específica de um catalisador pelo método B.E.T. é necessário obter a capacidade da monocamada, n_m^a , a partir da isotérmica da adsorção física determinada experimentalmente. A adsorção de azoto a 77K é recomendada, excepto para sólidos de área específica muito baixa (<5 m²/g).

Uma vez que n_m^a representa a quantidade de adsorvido necessário para cobrir a superfície com uma camada monomolecular, a área específica do sólido será:

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m$$

em que: N_A = número de Avogadro (6,02 x 10²³ mol⁻¹)

a_m = área ocupada por uma molécula de adsorvido

n_m^a = capacidade da monocamada (mol/g)

Para o azoto à temperatura do azoto líquido (77K), $a_m = 0,162$ nm².

As áreas B.E.T. podem servir apenas para comparar diferentes amostras do mesmo material, enquanto uma caracterização mais rigorosa exige a análise da isotérmica por métodos baseados na isotérmica padrão.

1.2.5. Caracterização do Biodiesel

Uma vez que é possível produzir biodiesel a partir de diferentes matérias-primas e tecnologias, o controlo de qualidade do produto final é de grande preocupação e a norma europeia EN 14214, estabelece 25 parâmetros que têm de ser analisados para certificar a qualidade do biodiesel. Entre estes, o teor em água e metanol são dois parâmetros bastante importantes. A norma impõe, um teor máximo de 0,05% (m/m) de água e 0,2% (m/m) de metanol nos combustíveis. [54]

Tabela 1.8 - Especificações aplicáveis ao biodiesel (EN 14214)

Propriedade	Unidades	Limites	
		Mínimo	Máximo
Esteres	% (m/m)	96.5	
Densidade a 15 ^o C	g/ml	0.860	0.900
Viscosidade a 40 ^o C	mm ² /s	3.50	5.00
Ponto de inflamação	° C	120	-
Enxofre	mg/kg	-	10.0
Resíduo carbonoso	% (m/m)	-	0.30
Número de cetano		51.0	
Cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0.02
Água	% (m/m)	-	0.05
Contaminação total	mg/kg		24
Corrosão do cobre (3h a 50 ^o C)	Classificação	Classe 1*	
Estabilidade à oxidação, 110 ^o C	horas	6.0	-
Número de acidez	mg KOH/kg		0.50
Índice de iodo			120
Metiléster do ácido linoleico	% (m/m)		12.0
Metilésteres polinsaturados (>= 4 ligações duplas)	% (m/m)		1
Metanol	% (m/m)		0.20
Monoglicéridos	% (m/m)		0.80
Diglicéridos	% (m/m)		0.20
Triglicéridos	% (m/m)		0.20
Glicerina livre	% (m/m)		0.02
Glicerina total	% (m/m)		0.25
Metais do grupo I (Na+K)	mg/kg		5.0
Metais do grupo II (Ca+Mg)	mg/kg		5.0
Fósforo	mg/kg		10.0

As análises ao biodiesel são muito caras e morosas e a espectroscopia NIR aparece como uma alternativa mais barata e rápida para a realização do controle de qualidade do biodiesel. [54]

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) é uma técnica analítica bem estabelecida com base na absorção de energia eletromagnética na região de 700 a 2500 nm. Esta técnica, com a ajuda de métodos quimiométricos permite a análise rápida de amostras multicomponentes, de modo não destrutivo e sem exigir pré-tratamentos complexos. A Figura 1.21 apresenta um espectro NIR de umas amostras de biodiesel onde é assinalada a zona típica dos ésteres.

Através de NIR é possível determinar o teor de ésteres metílicos no biodiesel, bem como outras propriedades importantes, tais como o índice de iodo, a viscosidade cinemática e a densidade [53]. A análise de NIR de amostras previamente analisadas pelos métodos analíticos de referência permitiu, após aplicação de métodos matemáticos (Regressão Parcial dos Mínimos Quadrados (PLS) ou dos componentes principais (PCR)) o desenvolvimento de modelos de calibração para as propriedades em causa [54].

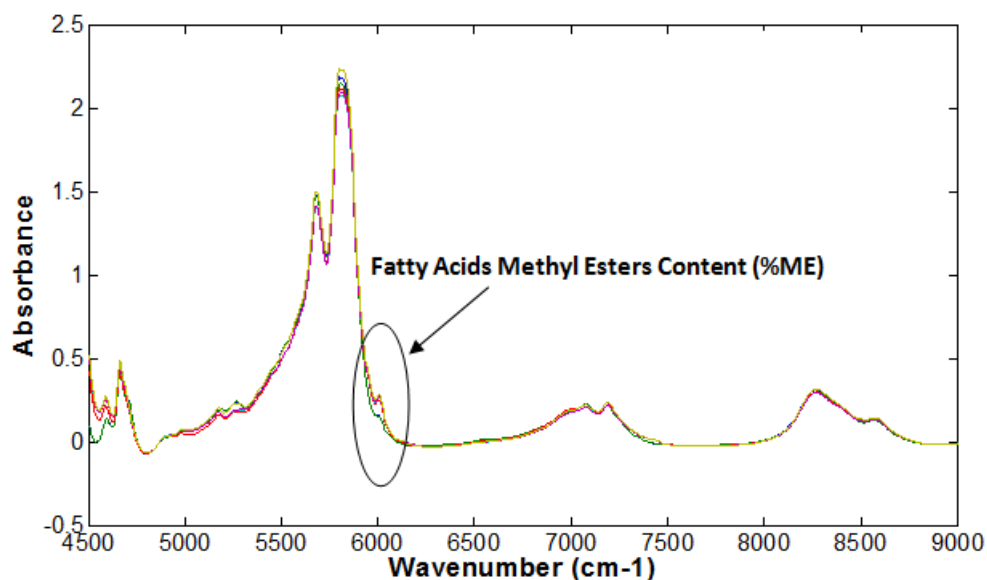


Figura 1.21 – Exemplo de um espectro NIR para as amostras de biodiesel.

Capítulo 2 – Parte Experimental

2.1. Metodologia de Preparação dos Catalisadores

Neste capítulo apenas é descrito o procedimento correspondente aos catalisadores metálicos impregnados num suporte básico, sendo os restantes descritos em anexo (Anexo II).

O método de impregnação por via húmida foi o utilizado para preparar os catalisadores suportados necessários ao trabalho. Os suportes escolhidos foram o óxido de magnésio e óxido de cálcio, por serem suportes básicos. Os sais precursores das espécies activas seleccionados foram nitratos de estrôncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e nitrato de cério $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

Foram preparados catalisadores de Sr/MgO variando as percentagens molares entre 5 e 35%. Para tal foram preparadas soluções aquosas de 200 mL de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ que foram aquecidas e agitadas vigorosamente, de modo a facilitar a solubilização do sal. A quantidade de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ utilizada variou conforme a razão molar Sr/MgO pretendida. Estas soluções apresentavam-se esbranquiçadas, quase transparentes, após dissolução.

Tabela 2.1- Quantidade de estrôncio usado na impregnação de MgO.

Razão molar Sr/Mg	m $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (g)
0,05	5,291
0,1	10,605
0,2	21,163
0,35	37,065

Após solubilização foram adicionados 20g (0,5 moles) de MgO comercial.

A suspensão contendo MgO e o sal de estrôncio foram secas durante 1 hora a 80 °C, sempre sujeitas a agitação vigorosa. Após o espessamento das soluções, a cor apresentava-se num branco opaco.

Para garantir a total ausência de água, deixou-se as preparações a secar a 120 °C, numa mufla, até se obter um precipitado. Após moagem do precipitado, a solução foi calcinada a 575 °C durante 5 horas.



Figura 2.1 - Mufla onde foram efectuadas as calcinações.

De igual modo foi também preparado um catalisador de cério impregnado em MgO. A razão molar Ce/Mg pretendida era de 0,1 pelo que foram pesados 21,712 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, que foi dissolvido em 200 mL de água desionizada. Os passos seguintes são iguais aos descritos anteriormente. Após se adicionar MgO (cor branca) neste caso, a solução ficou com uma cor amarela.

Foram ainda preparados catalisadores de cério e estrôncio num suporte de óxido de magnésio. Neste caso, foi utilizado uma razão molar Sr/Mg de 0,1 e Ce/Mg de 0,1. Para tal foram dissolvidos em 200 mL de água, 10,64 g de nitrato de estrôncio e 21,77 g de nitrato de cério. Após preparada a solução foram adicionados 20 g de óxido de magnésio. Os passos seguintes são iguais aos descritos anteriormente.

Segundo a literatura [49], o óxido de cálcio também pode ser usado como catalisador da reacção de transesterificação. Deste modo foram também preparados catalisadores usando como suporte o óxido de cálcio. Para uma razão molar Sr/CaO de 0,1, foram dissolvidos em 200 mL de água, 7,55 g de nitrato de estrôncio. Após aquecimento e agitação da mistura foram adicionadas 20 g de CaO comercial. Os seguintes passos são iguais ao descrito anteriormente.

2.2. Caracterização dos Catalisadores

2.2.1. Análise Granulométrica por Dispersão de Raios Laser

Para a análise da granulometria dos catalisadores foi utilizado o Malvern Mastersizer 2000. Este equipamento mede o tamanho de partículas, ou mais especificamente, a distribuição de tamanho de partículas de uma determinada amostra, utilizando um método iterativo baseado na lei de Lorenz Mie. O modelo matemático de Lorenz Mie, embora seja o mais exacto, assume que o utilizador tem conhecimento de algumas propriedades dos materiais a analisar (**índice de refracção** ou **absorção de luz**).

As curvas de distribuição de tamanho de partículas são obtidas por espalhamento laser nas amostras. Neste caso é utilizado um laser de cor azul com comprimento de onda de 455nm.

De modo a garantir bons resultados é necessário assegurar algumas condições: (a) o aparelho e o acessório encontram-se limpos; (b) os feixes de luz estão alinhados; (c) a amostra e correctamente dispersa no meio adequado.

Depois de garantidos estes requisitos são efectuadas as análises no Malvern Mastersizer 2000. O software de controlo do equipamento permite efectuar dois tipos de análise: manual e automático que recorre à programação de uma SOP (**Standard Operating Procedure**). Na programação da SOP é necessário escolher o material da amostra e definir os seus índices de refracção: 1,736 para o MgO e 1,87 para SrO. O dispersante utilizado foi a água.

A quantidade de amostra a adicionar deve ser a suficiente para provocar entre 10 a 20% de obscuridade na célula de fluxo. Como a amostra forma aglomerados foi necessário utilizar ultra-sons para ajudar a dispersão. Este pré-tratamento com ultra-sons tem a duração de 30 segundos.

As curvas cumulativas ou diferenciais, em área ou em volume, são obtidas directamente após a análise, como se exemplifica na Figura 2.2.

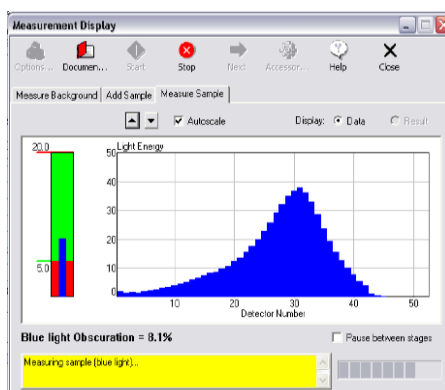


Figura 2.2 - Resultados obtidos directamente a partir do Malvern Mastersizer 2000

2.2.2. Área Específica (BET)

Dado que a catálise heterogénea é um processo superficial é necessário conhecer a área específica dos sólidos utilizados como catalisadores. Neste âmbito procedeu-se à medição da área específica dos catalisadores pelo método de BET. Estas foram obtidas através da fisorção do azoto a -196°C .

As isotérmicas foram obtidas utilizando o Coulter SA 3100 com injeção automática de azoto. As amostras são pré-aquecidas em atmosfera de azoto, a 90°C durante 1 hora, e aquecidas a 250°C durante a noite, sob vácuo.

2.2.3. Difracção de Raio X

Os óxidos de estrôncio e magnésio, como a maioria dos catalisadores, têm estruturas cristalinas. Portanto, difracção de raios X é uma técnica fundamental que nos permita avaliar: natureza das fases cristalinas; sua concentração no sólido; tamanho dos cristais.

Os difratogramas foram obtidos usando um difractómetro Rigaku Geigerflex com radiação Cu K_{α} a 40 kV e 30 mA ($2^{\circ}/\text{min}$).

2.2.4. Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier

O espectrofotómetro utilizado foi um espectrofotómetro FT-MIR da BOMEM FTLA2000-100, ABB CANADA, equipado com uma fonte de luz de SiC e um detector DTGS. A aquisição dos espectros foi feita utilizando o *software* BOMEM Grams/32 no modo normal e a gama dos 4000 aos 600 cm^{-1} . Foi utilizada uma resolução de 16 cm^{-1} e o número de varrimentos por espectro escolhido foi de 64 *scans*.

O acessório utilizado foi um dispositivo ATR de reflexão única horizontal (HATR), equipado com um cristal de ZnSe de 2 mm de diâmetro, da PIKE Technologies.

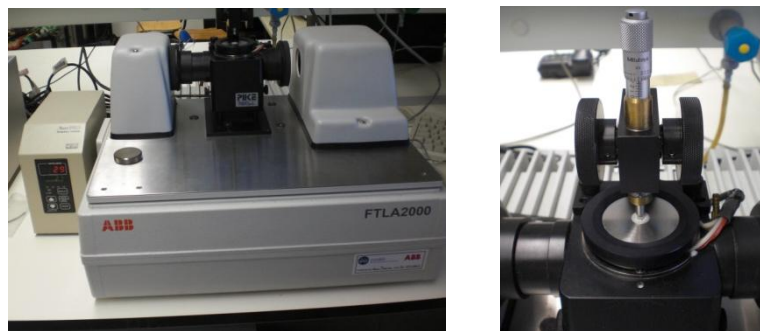


Figura 2.3 – Espectrofotómetro MIR da BOMEM, na qual está montada um dispositivo ATR.

2.2.5 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento permite a observação e caracterização de materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm). Através de SEM é possível obter imagens tridimensionais da superfície dos catalisadores analisados.

No SEM são também emitidos raios-X característicos, como resultado do bombardeamento por electrões. A análise da radiação X característica emitida das amostras pode conter informação qualitativa e quantitativa, permitindo obter a composição química da amostra em causa.

Pelas razões apresentadas recorreu-se a este método para compreender melhor as características responsáveis pelo comportamento catalítico dos catalisadores estudados.

A caracterização das amostras, frescas e após reacção, por SEM foi efectuada num microscópio electrónico de varrimento HITACHI S2400 equipado com um detector RONTEC de energia dispersiva (filamento W, E=25 kV).

2.2.6. Determinação da basicidade dos catalisadores

A basicidade dos catalisadores foi determinada utilizando indicadores de Hammett. Para tal, cerca de 25 mg da amostra foram agitadas com 1 cm^3 de uma solução de indicador de Hammett, diluídos em metanol. Em seguida observou-se e registou-se a cor do catalisador, a fim de verificar se ocorriam ou não alterações.

Os indicadores de Hammett utilizados foram: fenolftaleína ($pK_{BH^+} = 8,2$), Azul de Nilo ($pK_{BH^+} = 10,1$), carmim indigo ($pK_a = 12,2$), 2,4-dinitroanilina ($pK_{BH^+} = 15$), 4-cloro-2-nitroanilina ($pK_{BH^+} = 17,2$).

Normalmente, os indicadores são Hammett são preparados usando solventes não-polares, mas neste caso, foi considerado adequado o uso de metanol anidro, de modo a que a determinação da basicidade seja mais realista nas condições da reacção de transesterificação. [59]

2.3. Produção de Biodiesel

2.3.1. Síntese

Neste trabalho a produção de biodiesel é feita através de transesterificação por catálise heterogénea básica.

O álcool utilizado nestas sínteses foi metanol (Fluka p.a $\geq 99,8\%$), o óleo foi óleo de soja refinado (Fagron) e os catalisadores utilizados foram preparados previamente.

Na montagem experimental utiliza-se um reactor de fundo redondo com três tubuladuras, onde se adiciona a quantidade pretendida de óleo de soja refinado. Este é mergulhado num banho de água termostaticado à temperatura de 67°C , colocando o agitador mecânico no centro e o condensador de refluxo numa das tubuladuras laterais.

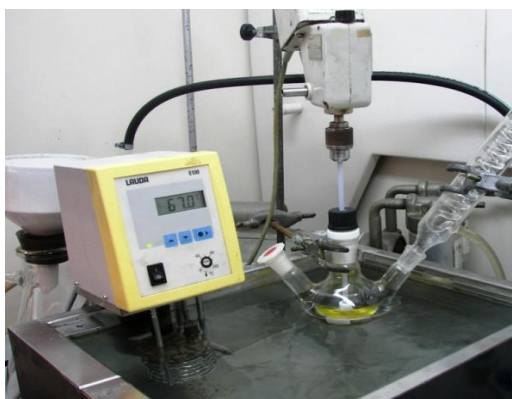


Figura 2.4 - Montagem do aparato experimental para a síntese de biodiesel.

Seguidamente é preparada a mistura do catalisador (sob a forma de pó) e do metanol pretendidos. A mistura é posteriormente transferida para o reactor, dando-se início à reacção. Caso seja necessário recolher amostras intermédias, deve-se desligar a agitação e recolher, o mais depressa possível, 25 mL de amostra com uma pipeta.

Após terminar o tempo definido para a síntese, a agitação é desligada e procede-se à filtração da mistura reaccional, de modo a que se possa recuperar o catalisador. Neste processo o catalisador fica retido no filtro de papel, passando a fase líquida para o kitazato. O catalisador é lavado com metanol de modo a remover os resíduos de óleo. Posteriormente é seco numa estufa a cerca de 100°C e armazenado ao abrigo da luz.

A fase líquida é transferida para uma ampola de decantação, onde ocorre a separação de fases de glicerina e biodiesel. Após efectuada a decantação, recolhe-se a glicerina, que é posteriormente armazenada. Seguidamente procede-se à purificação do biodiesel.

2.3.2. Purificação do biodiesel

Após a separação de fases e remoção da glicerina, a fase de biodiesel é submetida a um tratamento de purificação, com o objectivo de se removerem subprodutos formados, tais como os sabões.

Na primeira etapa do tratamento são efectuadas três lavagens distintas à fase do biodiesel com, respectivamente, água, ácido clorídrico diluído (0,01M) e, por fim, novamente com água, na proporção de 10% (v/v) da quantidade total da amostra. As amostras são agitadas suavemente de modo a não criar emulsões e após repouso procede-se à separação de fases.



Figura 2.5 - Lavagem do biodiesel antes e depois da decantação.

Após as lavagens, as amostras são centrifugadas durante 15 minutos a 8000 rpm (Centrifugadora Sigma 4K10 – B. Braun) e levadas ao rotavapor (Rotavapor RE111 Büchi) para secagem, de modo a remover água e vestígios de metanol ainda existentes na amostra de biodiesel.

Por fim, as amostras são colocadas num recipiente adequado e guardadas ao abrigo da luz.



Figura 2.6 - Secagem do biodiesel (Rotavapor RE111 Büchi).

Todo o procedimento efectuado encontra-se resumido, de forma esquemática na figura que se segue.

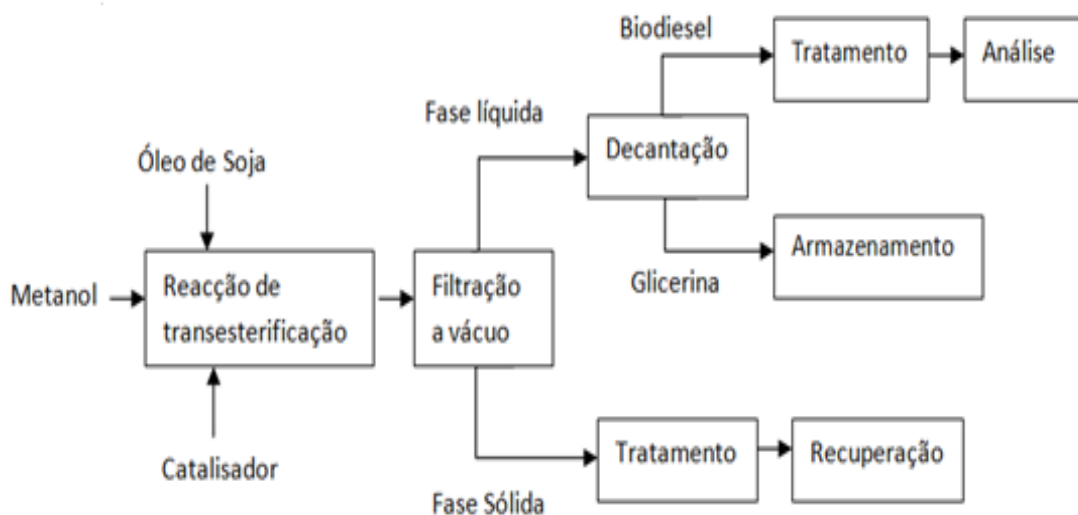


Figura 2.7 - Representação Esquemática do processo utilizado para a produção de biodiesel.

2.4. Caracterização Analítica do Biodiesel

A determinação analítica de algumas das propriedades do biodiesel foi executada segundo os procedimentos experimentais de seguida descritos. A maioria das metodologias experimentais utilizadas já havia sido implementada no laboratório e estão descritas na literatura adequada.

2.4.1. Índice de Acidez

O índice de acidez define-se como a massa de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos gordos livres contidos num grama de óleo ou de biodiesel. Valores elevados de índice de acidez num combustível podem induzir envelhecimento precoce, levar à formação de depósitos no sistema de distribuição, danificar ou entupir bombas de combustível e filtros e corrosão dos componentes do motor.

A Norma EN 14214 estabelece um valor máximo de 0,50 mg KOH/g para o índice de acidez de um biodiesel, de modo a este ser utilizado como combustível para automóveis.

A determinação do índice de acidez consiste numa titulação de uma amostra diluída num solvente neutralizado (acetona) com solução de hidróxido de potássio (0,1M), que vai neutralizar os ácidos gordos livres. O ponto de viragem do indicador utilizado (fenolftaleína) indica a neutralização de todos os ácidos presentes na amostra.

Inicia-se o procedimento pela pesagem da amostra a analisar num erlenmeyer, ao qual se adicionam cerca de 100 mL de acetona para diluição da amostra e ainda 10 µl de uma solução de fenolftaleína (1% (m/m) em álcool isopropílico). A massa de amostra depende do índice de acidez espectável, consoante a seguinte tabela.

Tabela 2.2 - Valores correspondentes de massa de amostra a utilizar para a determinação do índice de acidez em função da acidez espectável.

Índice de acidez	Massa de teste (g)
0,05 - 1	20,0 ± 2,0
1 - 5	5,0 ± 0,5
5 - 20	1,0 ± 0,1
20 - 100	0,25 ± 0,02
100 - 260	0,1 ± 0,01

Esta mistura é colocada sob agitação e titulada com a solução aquosa de Hidróxido de Potássio até surgir uma cor rosada (Figura) que se mantenha durante, pelo menos, 30 segundos.

Em seguida regista-se o volume de titulante dispendido até então e determina-se a acidez pela aplicação na Equação seguinte:

$$I_{ac} = \frac{C_{KOH} \times MM_{KOH} \times V_{KOH}}{m_{\text{óleo}}}$$

onde C_{KOH} é a concentração da solução de titulante (KOH 0,1M), MM_{KOH} é a massa molar do titulante (56,11g/mol para o KOH), V_{KOH} é o volume gasto de titulante para se atingir o ponto de viragem (em mL) e, por último, $m_{\text{óleo}}$ é a massa de amostra (em g).

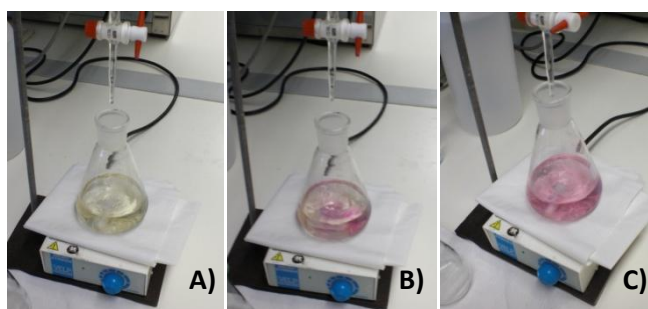
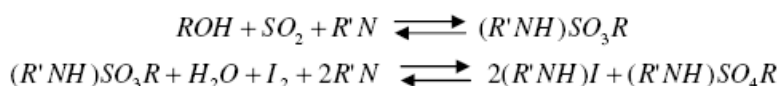


Figura 2.8 - Titulação de uma amostra de biodiesel para a determinação do índice de acidez. A) Indicador na forma ácida; B) Início do ponto de viragem; C) Solução com excesso de base.

2.4.2. Teor em Água

O teor em água pode ser determinado pela técnica de doseamento de Karl-Fischer, baseada na equação de Bunsen:



Onde $R'N$ é uma base e ROH é um álcool, habitualmente metanol. Numa primeira fase, o álcool reage com o dióxido de enxofre formando um éster que é neutralizado por uma base ($R'NH$). De seguida, ocorre a oxidação do anião alquilsulfito a alquilsulfato que consome a água, a qual é referente à existente na amostra. Visto que a água e o iodeto (I_2) são consumidos na proporção estequiométrica 1:1, a quantidade

de água na amostra é calculada medindo a quantidade de I_2 consumido até ao ponto final da reacção, através de titulação volumétrica ou coulométrica.

Na titulação volumétrica, é utilizada uma solução titulante (reagente de Karl- Fischer) que contém um álcool ROH, uma base R'N, SO_2 e uma concentração conhecida de I_2 . O iodo é adicionado mecanicamente ao solvente que contém a amostra, através de um titulador automático, onde o teor em água é determinado com base no volume de reagente consumido. Este método é apropriado para a determinação do teor de água numa gama de 100ppm a 100%.

O erro associado à determinação do teor em água pela técnica de doseamento de Karl-Fisher é de 50ppm.



Figura 2.9 - Aparelho Karl-Fisher volumétrico.

Inicia-se o procedimento introduzindo na célula de titulação cerca de 20 mL de metanol (Riedel-de-Häen, p.a.) e o agitador. Coloca-se a tampa na célula de modo a que o eléctrodo fique mergulhado e insere-se o tubo de adição do reagente de KF. Em seguida liga-se o titroprocessador (Metrohm) e o dosimate (Metrohm). No titroprocessador selecciona-se o modo “KFT” e introduz-se os parâmetros adequados.

Tabela 2.3 – Parâmetros do aparelho Karl-Fisher

Parâmetro	Valor
Delay (s)	0
Extra Time (s)	0
Stop Volume (mL)	10
E_p (mV)	250

No dosimate, é regulada a adição de reagente na posição 2 e a agitação na posição 3. Antes de se iniciar a titulação são adicionadas algumas gotas de reagente ao metanol em agitação.

O reagente de KF é adicionado até eliminar toda a água existente no metanol utilizado, momento a partir do qual é possível efectuar determinações (“**KFT conditioning**”).

Para determinar o título do reagente de KF são adicionados 10 µL de água com a microseringa (pesando a massa de água adicionada, $m_{\text{água}}$) e procede-se à titulação com o reagente de KF. Quando a titulação termina é registado o valor de volume de titulante gasto (V_{KF}) e calcula-se o título do reagente (g/mL) através da seguinte Equação:

$$\text{Título de KF} = \frac{m_{\text{água}}}{V_{\text{KF}}}$$

São efectuadas várias titulações até se obter valores concordantes.

Para determinar o teor em água (em ppm) recorre-se à seguinte Equação:

$$[H_2O] = \text{Título de KF} \times \frac{V_{\text{KF}}}{m_{\text{amostra}}} \times 1000$$

2.4.3. Aplicação da Espectroscopia NIR

Todas as amostras foram analisadas por espectroscopia NIR para obtenção de diversas propriedades dos óleos e biodiesel. O aparelho utilizado foi um espectrofotómetro FT-NIR da BOMEM MB-160, ABB CANADA, que está equipado com uma fonte de luz de tungsténio-halogéneo (12 Volts/20Watts, da Gilway), um detector de índio-gálio-arsénio (InGaAs Arid Zone™) e com um sistema óptico baseado no princípio interferométrico de Michelson, que permite a aquisição simultânea de todos os comprimentos de onda. A luz é dividida em dois feixes que, após serem desfasados no tempo por um espelho fixo e outro móvel, são recombinados novamente. Através da aplicação da Transformada de Fourier, o espectro é reconstruído.

Este aparelho permite a recolha de espectros de qualquer substância na gama do infravermelho próximo (1200 – 4000 cm^{-1}) que, através de um interface e *software* específico, são adquiridos e passíveis de serem analisados.

Neste caso a aquisição dos espectros é efectuada com uma sonda de fibra óptica FLEX de transfectância da SOLVIAS AG que é introduzida na amostra em análise, de modo que o orifício do feixe de luz fique submerso na amostra.

Este procedimento envolve a aquisição de vários espectros por cada amostra. Caso os espectros não sejam coincidentes, deve proceder-se à lavagem da sonda com acetona e repetir o procedimento.

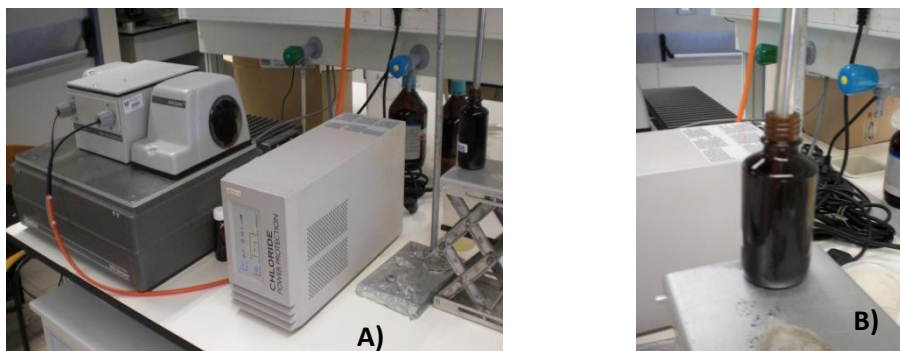


Figura 2.10 - A) Espectrofotómetro NIR BOMEM e sonda de fibra óptica acoplada; **B)** Pormenor da imersão da sonda numa amostra.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

3.1. Estudo da Actividade Catalítica

Comercialmente produz-se biodiesel pela transesterificação de um óleo ou gordura com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador homogéneo, formando ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerol.

A utilização de catalisadores heterogéneos na transesterificação de óleos vegetais minimiza vários problemas associados ao uso de catalisadores homogéneos, tais como: dificuldades nas etapas de purificação do biodiesel e o seu alto custo relativo, consumo do catalisador e menor rendimento em biodiesel. Além disso, com os catalisadores homogéneos não é possível recuperar e reutilizar o catalisador e, conseqüentemente, o biodiesel fica contaminado. Neste trabalho foram testados vários catalisadores heterogéneos com carácter básico na reacção de transesterificação de óleo de soja. No entanto, com alguns catalisadores não houve qualquer conversão em ésteres metílicos. A tabela resumo com os catalisadores utilizados encontra-se em anexo.

Convém referir que análise do teor em ésteres metílicos foi efectuada por espectroscopia NIR. Contudo a calibração disponível foi desenvolvida para a gama de 80-100% de ésteres, enquanto que algumas das amostras produzidas neste trabalho apresentavam uma pureza muito mais baixa. Assim, nestes casos os valores de pureza apresentados devem ser encarados apenas como uma previsão e estão afectadas de um erro superior aos valores que estão dentro da gama de calibração ($\pm 1\%$). De qualquer maneira, a calibração existente foi testada com a análise do óleo de soja refinado tendo-se obtido um teor em ésteres previsto de - 2,9%. Este valor, que deveria ser zero, mostra que a calibração também funciona nesta gama mas com maiores erros de previsão.

Além do teor em metilésteres existem diversas propriedades do biodiesel que podem ser analisadas por NIR ou que por estarem correlacionadas, analisando uma delas se pode estimar o valor da outra. Este é caso da determinação da pureza com base numa simples determinação da densidade. De facto, estas duas propriedades são inversamente proporcionais e apresentam uma relação linear com um coeficiente de correlação elevado.

Outros catalisadores testados foram os óxidos de metais alcalino terrosos. Este tipo de catalisadores tem mostrado actividades promissoras para as reacções de transesterificação.

De facto, apesar de estudos anteriores [43] indicarem que o MgO apresenta baixa actividade catalítica para a transesterificação de óleos vegetais, a deposição de cations de metais no óxido de magnésio produz novos centros activos com diferentes propriedades ácido-base que melhoram as propriedades electrodoadoras do MgO e, como consequência, aumenta também a sua actividade catalítica [46]. Nesta perspectiva, resolveu-se testar a utilização de óxido de estrôncio num suporte de óxido de magnésio (Sr/MgO) como catalisador.

As condições operatórias utilizadas na reacção de transesterificação foram razão molar metanol/óleo de 9, 5% (m/m) de catalisador e temperatura de 67°C. nestas condições, após 3 horas de reacção obteve-se uma fase de biodiesel que, depois de purificado de acordo com o procedimento descrito em 2.3.2 apresentou uma percentagem em metilésteres acima dos 95%, ligeiramente inferior aos 96,4% exigidos pela EN 14214. Depois destes resultados animadores, decidiu-se otimizar a composição do catalisador e as variáveis operatórias da reacção.

Os trabalhos publicados [45] mostram que a reacção de transesterificação é afectada por vários parâmetros, como a temperatura de reacção, a razão molar álcool/óleo, assim como a concentração e o tipo de catalisador, que foram por isso estudados neste trabalho.

3.1.1. Influência do tipo de catalisador

As condições utilizadas nos testes efectuados para estudar a influência do catalisador foram as seguintes: razão molar metanol/óleo de 9, 5% (m/m) de catalisador, temperatura de 67°C e tempo de reacção de 3 horas.

A Tabela 3.1 mostra o efeito do estrôncio na actividade catalítica do catalisador Sr/MgO calcinados a 575°C durante 5 horas.

Tabela 3.1 - Resultados obtidos com catalisador de Sr/MgO para vários teores em estrôncio.

Catalisador	%	Biodiesel	
		% Metil Ésteres	Densidade (Kg/m ³)
Sr/MgO	5	87,4	892
	10	96,7	888
	20	97,3	889
	35	95,1	888

A Tabela anterior mostra que os catalisadores de Sr/MgO estudados apresentam uma excelente actividade catalítica permitindo produzir um biodiesel com um teor em ésteres metílicos superior a 87%, mesmo para baixos teores de óxido de estrôncio. Ora, segundo a literatura, a actividade catalítica dos óxidos de metálicos para a transesterificação está relacionada com a sua alcalinidade. Neste caso a alcalinidade do catalisador deve aumentar com o teor em estrôncio, visto que este metal é mais alcalino do que o magnésio. Contudo, neste caso verifica-se que a percentagem de metilésteres mais elevada não foi obtida com o catalisador com o teor mais elevado em Sr. De facto, os resultados mais favoráveis foram obtidos com o o catalisador com 20% em Sr, o que pode estar relacionado com a distribuição do estrôncio no suporte de óxido de magnésio.

Em seguida foi também testada a actividade do óxido de estrôncio calcinado a 575°C durante 5 horas, tendo-se obtido um teor em metilésteres no biodiesel de cerca de 80%. No entanto os produtos finais da reacção sofreram uma alteração de cor e, tanto o biodiesel como a glicerina, apresentaram uma cor escura. Este problema pode estar relacionado com ocorrência de reacção secundárias, apesar de na literatura consultada [48] estar descrito que o óxido de estrôncio apresenta baixa solubilidade em metanol.

Os testes de catalisadores de óxido de estrôncio num suporte de óxido de cálcio realizados nas mesmas condições permitiram produzir um biodiesel com um teor em

metilésteres de cerca de 96%. No entanto, verificou-se que este catalisador promove a formação de uma suspensão na mistura metanol-óleo que é difícil de separar dos produtos de reacção. Este facto também é descrito por Shuli Yan e os seus colaboradores. [48]

Outro catalisador testado foi óxido de magnésio dopado com óxido de estrôncio e óxido de cério. Este catalisador também mostrou uma elevada actividade catalítica, levando à produção de um biodiesel com um teor em metilésteres de cerca de 98,1%.

3.1.2 Influência da quantidade de metanol

A Tabela 3.2 apresenta o efeito da variação da razão molar metanol/óleo no rendimento da reacção de transesterificação com o catalisador de Sr/MgO com 20% em estrôncio.

Tabela 3.2 – Efeito da razão molar metanol/óleo para o catalisador de Sr(MgO

Catalisador	MeOH/óleo	Biodiesel	
		% Metil Ésteres	Densidade (Kg/m ³)
Sr/MgO=20%	9	97,3	889
	7	95,2	886
	5	94,7	887

Os resultados obtidos permitem verificar que a diminuição da razão molar metanol/óleo diminui a percentagem de metilésteres no biodiesel. De referir que a quantidade estequiométrica prevista para a reacção de transesterificação (Reacção 1) é de 3 moles de álcool para uma mole de óleo. No entanto, à semelhança do que acontece na catálise homogénea, para favorecer a conversão em metilésteres é necessário utilizar um excesso de metanol.

Além da diminuição do teor em metilésteres no biodiesel, a redução da razão metanol/óleo levou à formação de um intermediário tensioactivo que promoveu a formação de uma grande quantidade de espuma nas lavagens. Além disso, a mistura ficou completamente emulsificada e não foi possível separar as fases de glicerina e biodiesel na decantação. Para que tal acontecesse foi necessário aquecer a mistura para destruir essa emulsificação. Este problema pode ter ocorrido devido à quantidade de metanol não ter sido suficiente para promover a reacção completa dos glicéridos. Assim, a existência de uma quantidade elevada de produtos intermédios (por exemplo, monoglicéridos) no produto final prejudica a separação de fases.

Outra possibilidade está relacionada com a ocorrência de reacções secundárias, por exemplo, a reacção de saponificação (Reacção 3) dos ácidos gordos livres, apresentada no Capítulo 1.

Em termos económicos, a utilização de menor quantidade de metanol é vantajosa mas, a diminuição da quantidade de triglicéridos e os problemas nas etapas de purificação aconselham a utilização de uma razão metanol/óleo igual ou superior a 9. Além disso, excessos de metanol elevados podem ajudar a renovar a superfície do catalisador porque facilita a extracção dos produtos de reacção.

3.1.3 Influência da quantidade de catalisador

A quantidade de catalisador utilizado é outro parâmetro que deve ser optimizado porque influencia não só a rapidez da transesterificação, mas também a ocorrência de reacções secundárias de saponificação.

Para verificar a influência da quantidade de catalisador realizaram-se diversos ensaios com o catalisador Sr/MgO com 20% de estrôncio, uma razão molar metanol/óleo de 9, temperatura de 67°C e tempo de reacção de 3 horas. Os resultados obtidos são apresentados na Figura seguinte.

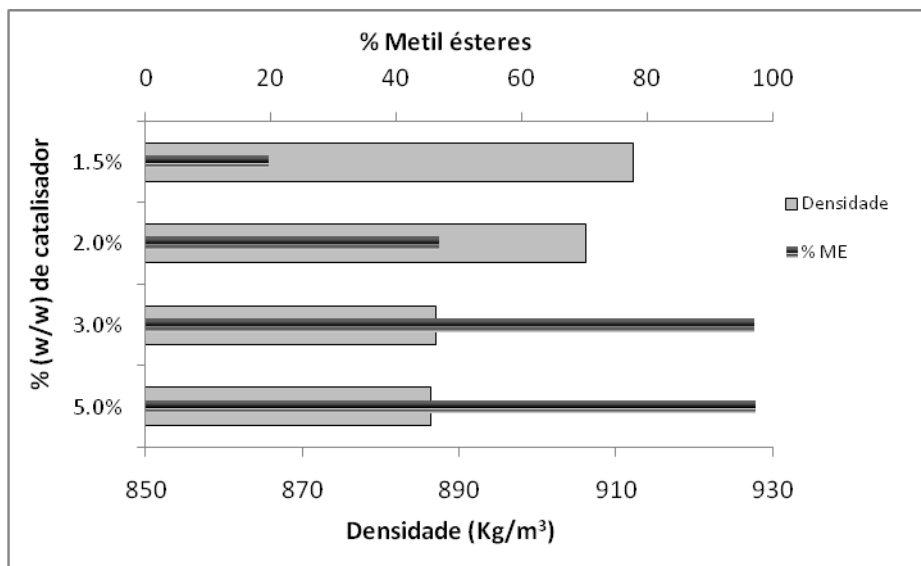


Figura 3.2 – Efeito da variação da quantidade de catalisador na metanólise.

A Figura 3.2 permite verificar que a diminuição da percentagem de catalisador conduz à diminuição da percentagem de metilésteres e a um aumento da densidade do biodiesel, sendo necessário utilizar, pelo menos, 3% em massa de catalisador para se obter um biodiesel com mais de 90% de ésteres metílicos. A diminuição da quantidade de catalisador implica a diminuição do número de centros activos e consequentemente dos locais onde a reacção pode ocorrer.

No entanto, a Figura anterior mostra que o aumento do catalisador de 3 para 5 % não conduz a uma melhoria dos resultados. Segundo a literatura, a quantidade de catalisador normalmente utilizada é de 5% (massa de catalisador/massa de óleo) [57]. No entanto, neste caso utilizou-se um catalisador de óxido de magnésio que apresenta uma elevada área superficial e a deposição de catiões de metais no óxido de magnésio produz novos centros, com diferentes propriedades ácido-base, que contribuem para aumentar a actividade do catalisador.

Tal como acontece quando se diminui a quantidade de metanol, a diminuição da quantidade de catalisador favorece a formação de sabão que começou a ocorrer para uma percentagem de catalisador inferior a 3%. Contudo, a utilização de grandes quantidades de catalisador é desvantajosa porque pode tornar a mistura reaccional mais viscosa e aumentar a resistência à transferência de massa no sistema multifásicos.

3.1.4 Influência da temperatura de calcinação.

Como foi referido, em todos os ensaios anteriores realizados com o catalisador de Sr/MgO, este foi calcinado a 575°C durante 5h. Para estudar o efeito da temperatura de calcinação, foram efectuados vários ensaios de transesterificação com o catalisador de Sr/MgO calcinado durante 5 horas à temperatura de 425°C, 500°C, 575°C e 625°C.

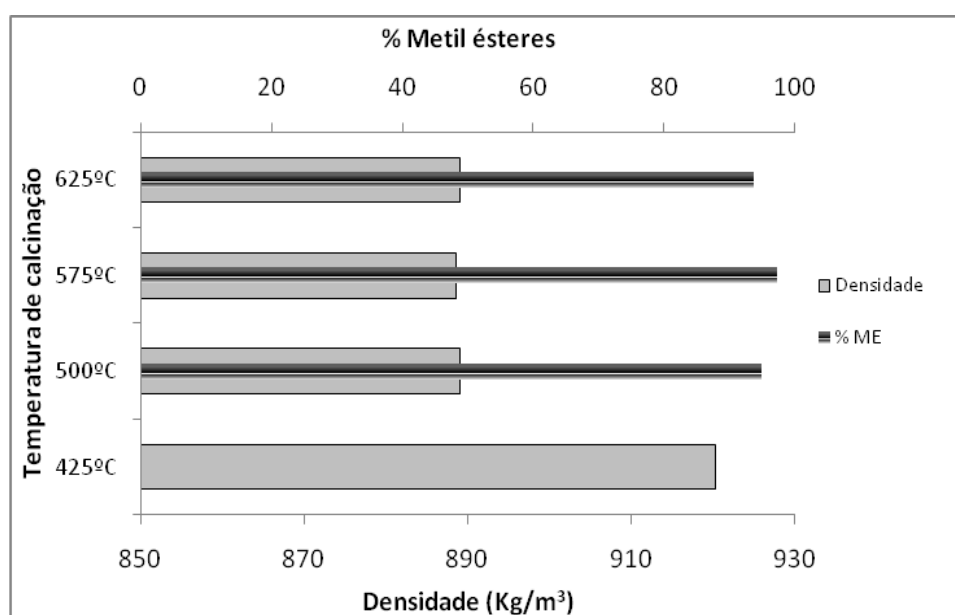


Figura 3.3 – Efeito da temperatura de calcinação na actividade do catalisador de Sr/MgO

A Figura 3.3 mostra que quando é calcinado a 425 °C o Sr/MgO não apresenta qualquer actividade catalítica, ou seja, não há formação de metilésteres. Por outro lado, no intervalo estudado, a calcinação a 575 °C parece ser a que conduz à produção de um catalisador mais activo. Para melhor compreender influência da temperatura de calcinação na actividade de catalisador, medida pelo teor em metilésteres do biodiesel produzido, é necessário analisar os resultados das análises de caracterização do catalisador apresentadas no item 3.2 deste Capítulo.

3.1.5 Influência do tempo da reacção

Para efectuar um estudo cinético da transesterificação com um catalisador heterógeno, efectuaram-se ensaios com diversos catalisadores de Sr/MgO e Sr/CaO em que se recolheram amostras entre os 15 minutos e as 3 horas de reacção.

Freedman et al. [58] transesterificaram vários tipos de óleos, tais como, amendoim, girassol e óleo de soja, utilizando uma razão molar metanol/óleo de 6:1, 0,5% de catalisador (metóxido de sódio) e a uma temperatura de 60°C. Após 1 minuto de reacção foi observado um rendimento de aproximadamente 80%, para os óleos de soja e girassol e após 1 h, a conversão foi quase a mesma para todos os quatro óleos (93-98%). Ma et al. [28] estudaram o efeito do tempo de reacção na transesterificação de sebo bovino com metanol. A reacção foi muito lenta durante o primeiro minuto, devido à dispersão da mistura de metanol e sebo bovino. Entre 1 e 5 minutos a reacção foi rápida e a produção de ésteres metílicos alcançou o valor máximo a cerca de 15 minutos de reacção.

A Figura 3.4 apresenta os estudos cinéticos efectuados neste trabalho e permite concluir que a cinética da reacção com o catalisador de Sr/MgO é muito rápida. De facto, tal como nos estudos de catálise homogénea acima referidos, o valor máximo de metilésteres é atingido em cerca de 15 minutos da reacção. No entanto, quando se utiliza um suporte de CaO, a cinética já é mais lenta, sendo necessária uma hora de reacção para que se atinja o teor máximo em metilésteres.

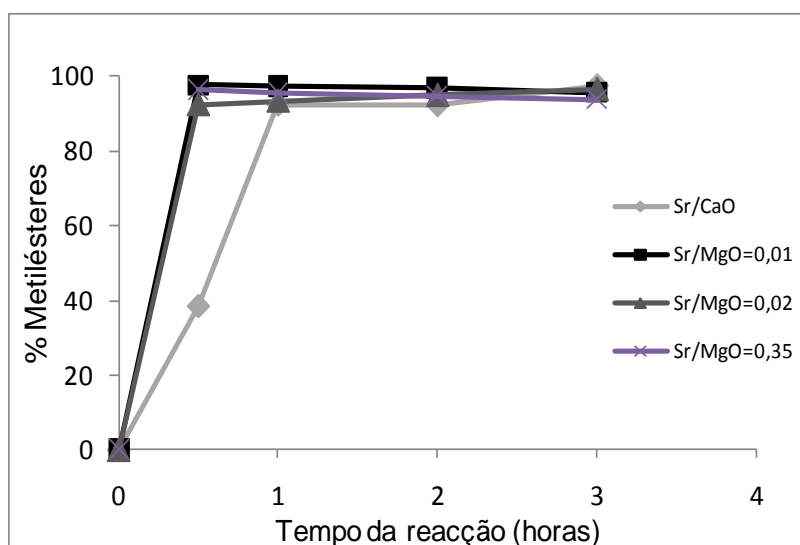


Figura 3.4 – Efeito do tempo de reacção na pureza do biodiesel.

3.1.6 Influência da presença de água e de ácidos gordos livres no óleo

A água e os ácidos gordos livres presentes no óleo são um “veneno” para os catalisadores homogéneos básicos dado que os ácidos gordos reagem com o catalisador para formar sabões. Por outro lado a presença de água também contribui para a diminuição do rendimento de reacção porque promove a reacção de hidrólise dos ésteres (Reacção 4) e a sua saponificação (Reacção 3). Quando se utilizam catalisadores heterogéneos, os ácidos gordos livres também podem reagir com o catalisador para formar sabões que reduzem a actividade do catalisador e provocam a emulsificação das fases de glicerina e biodiesel.

Freedman et al, [58] efectuaram estudos sobre a influência dos ácidos gordos livres e da quantidade de água na reacção de transesterificação. Verificaram que o número de acidez deveria ser inferior a 1 e que todas as matérias-primas deveriam estar isentas de água. O não cumprimento destas condições não inviabiliza a produção de biodiesel mas reduz drasticamente o seu rendimento.

Assim, depois de se ter verificado que o catalisador Sr/MgO apresentava uma excelente actividade catalítica na transesterificação de óleo de soja, foi decidido testar o seu comportamento na reacção do mesmo óleo de soja com quantidades variáveis de ácido oleico e água. Neste caso também se utilizou a razão molar metanol/óleo de 9, 5% (w/w) de catalisador (Sr/MgO=20% calcinado durante 5h a 575°C) e a reacção decorreu durante 1 h a 67°C.

A Figura 3.5 apresenta o efeito da adição de ácido oleico, com um teor de 0,5%, 0,75% e 1%, no teor em ésteres metílicos do biodiesel e confirma que a presença deste ácido gordo afecta significativamente o rendimento da reacção de transesterificação.

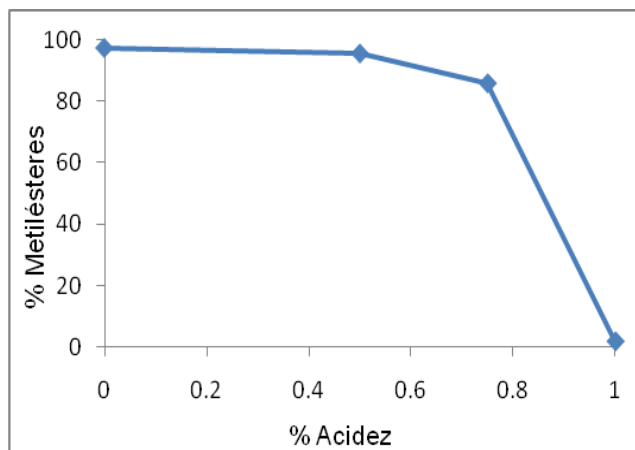


Figura 3.5 - Influência do índice de acidez no teor em metilésteres.

O índice de acidez do biodiesel final foi determinado tendo-se verificado que era próximo de zero devido, provavelmente, à neutralização dos ácidos gordos pelo catalisador.

Para verificar o efeito da presença de água, adicionaram-se determinadas quantidades de água ao óleo de soja. Contudo, a solubilidade da água nos óleos é reduzida pelo que grande parte da água adicionada vai permanecer em suspensão. Por esta razão, nas análises de Karl-Fisher efectuadas às misturas preparadas nunca foi possível obter valores concordantes para as réplicas da mesma amostra.

Assim, apesar deste problema, foi efectuada a reacção com estes óleos e verificou-se que a adição de 0,5% (em peso) de água ao óleo não prejudicou a reacção porque se obteve quase a mesma do que no óleo seco (94,5%). Contudo, para teores superiores de água há uma redução drástica da conversão do óleo (com 1% de água a conversão diminui para 76,1% e com 2% de água, a conversão é praticamente zero).

Por último, foi também testado a utilização do catalisador na transesterificação de um óleo de soja usado que apresentava um índice de acidez de 1,14 (0,57% de ácidos gordos livres) e um teor em água de 0,88%. Neste caso, após uma hora de reacção o biodiesel produzido tinha um teor em metilésteres de 90,4%. Deste modo, é possível concluir que o catalisador de Sr/MgO pode também ser utilizado na transesterificação de matérias-primas menos nobres e de menor custo.

3.1.7 Estabilidade do catalisador

A estabilidade é outra característica muito importante de um catalisador heterogéneo visto que a sua utilização só é viável se puderem ser reutilizados.

Assim, para testar a estabilidade do catalisador foi efectuada a reacção de transesterificação usando 5% (m/m) de catalisador, razão molar metanol/óleo de 9, temperatura de 67°C e tempo de reacção de apenas 30 minutos, já que os ensaios cinéticos permitiram verificar que 30 minutos de reacção eram suficientes para se atingir o equilíbrio. No final da reacção, com o auxílio de uma rede porosa a mistura dos produtos de reacção é separada do catalisador, que permanece no reactor. Em seguida, são adicionadas novas quantidades de óleo e de metanol que são deixadas reagir por mais 30 minutos. Este procedimento foi repetido várias vezes até o catalisador ficar inactivo. A Figura 3.6 apresenta os resultados obtidos.

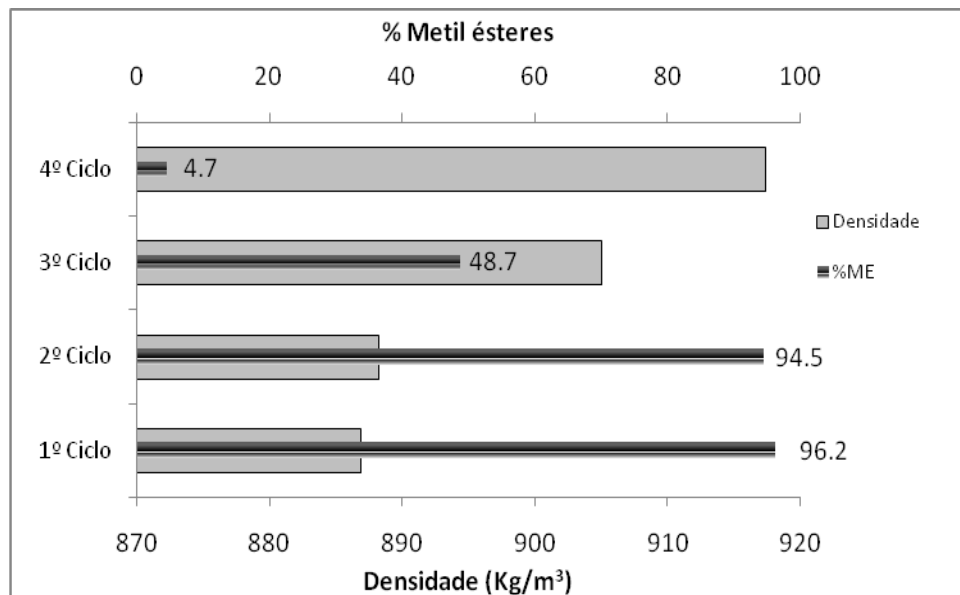


Figura 3.6 Ensaio de reutilização do catalisador de Sr/MgO.

Como é possível verificar, o catalisador Sr/MgO foi reutilizado com sucesso durante 2 ciclos, mas no terceiro ciclo a actividade diminui. A desactivação do catalisador pode estar relacionada com o bloqueio dos centros activos devido à adsorção quer de reagentes (moléculas de triglicéridos), intermediários da reacção (diglicéridos, monoglicéridos) ou dos produtos da reacção ou contaminações de O₂, H₂O e CO₂ presentes no ar.

Contudo, os catalisadores desactivados podem ser regenerados, sendo a calcinação um dos processos descritos na literatura. No entanto, se a perda de actividade se tiver ficado a dever à lixiviação das espécies activas, a calcinação não é suficiente para recuperar a actividade catalítica.

Os resultados de reutilização destes catalisadores foram promissores, apesar de ser ainda necessário investir na sua estabilidade de modo a poderem ser utilizados em ambiente industrial.

3.2. Caracterização de catalisadores

Os catalisadores são materiais altamente complexos. Uma etapa bastante importante consiste em correlacionar o comportamento catalítico de um material com as suas propriedades. Apesar do elevado número de técnicas disponíveis para a caracterização de catalisadores, apenas serão referidas algumas referentes à caracterização textural e à caracterização estrutural de catalisadores.

Neste trabalho, apenas as amostras de Sr/MgO calcinadas a 575°C durante 5 horas foram caracterizadas pelas técnicas disponíveis. Foi também caracterizado o catalisador Sr/MgO=20% (calcinado a 575°C) após uma reacção de transesterificação utilizando razão molar metanol/óleo de 9, temperatura de 67°C e tempo de reacção de 3 horas.

3.2.1. Análise granulométrica por dispersão de raios laser

A granulometria do catalisador influencia a sua área superficial e é por isso uma variável muito importante.

A Tabela 3.3 apresenta os resultados referentes à determinação do diâmetro médio em superfície dos catalisadores com diferentes teores em estrôncio.

Tabela 3.3 - Efeito do teor de estrôncio no diâmetro de Sauter.

Sr/MgO (%)	D _{3,2} (µm)
0	8,237
5	5,843
10	4,460
20	3,502
35	3,323

De acordo com a Tabela 3.3 e com a Figura 3.7, o aumento do teor em estrôncio leva à diminuição do diâmetro de Sauter. Assim, as curvas granulométricas da Figura 3.7 mostram distribuições aparentemente unimodais do tamanho das partículas para os catalisadores de MgO e SrO. O SrO apresenta um tamanho médio das partículas inferior ao MgO. Por outro lado, as amostras mistas de SrO e MgO apresentam distribuições granulométricas igualmente unimodais, mas com valores médios do tamanho de partícula inferiores às dos compostos simples.

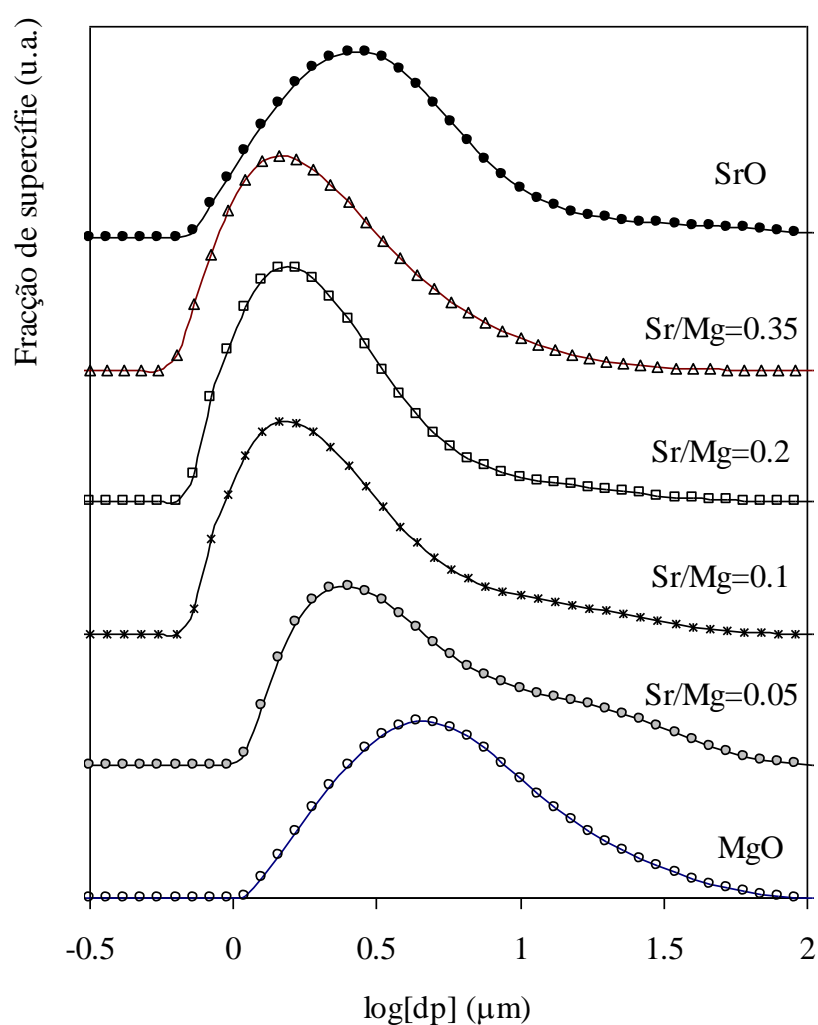


Figura 3.7 – Distribuição granulométrica para os catalisadores frescos calcinados a 575°C durante 5h.

De acordo com as distribuições granulométricas, calculou-se a área específica externa das partículas, admitindo que eram esféricas, e de acordo com a Figura 3.8, a área específica superficial aumenta com o teor em Sr do catalisador. O processo de deposição do Sr sobre o MgO promove uma diminuição do tamanho médio das partículas provavelmente devido à forte agitação usada na preparação do catalisador. Para verificar esta hipótese dever-se-ia ter efectuado um ensaio em branco com o MgO a ser processado exactamente da mesma maneira.

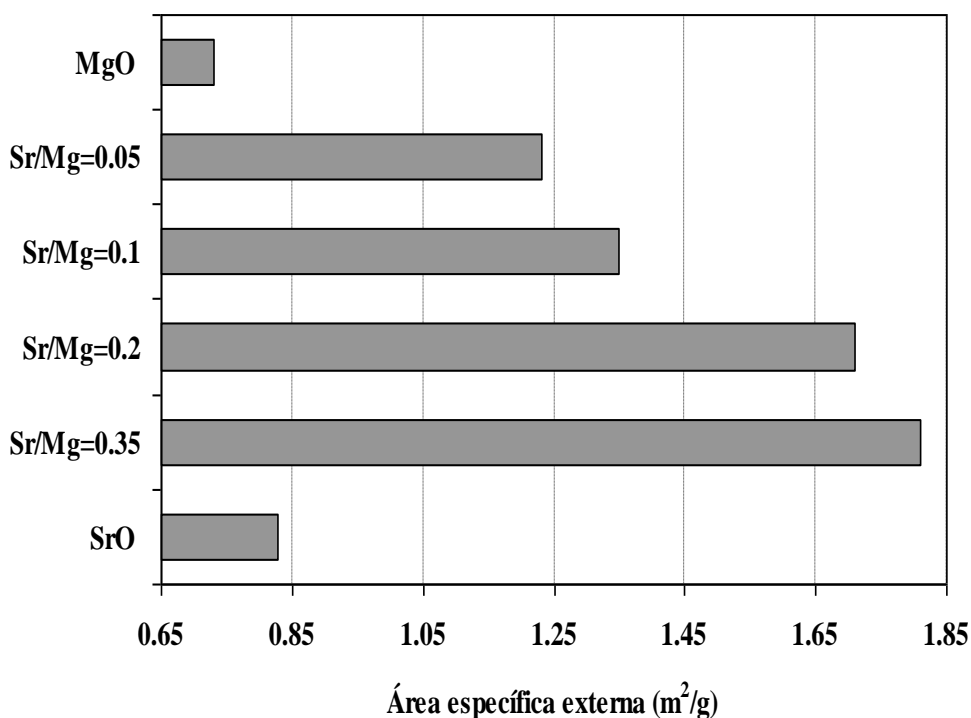


Figura 3.8 - Área específica externa para as amostras frescas de catalisador (calcinao 5h a 575°C) determinada por dispersão laser.

3.2.2. Determinação da área específica (método B.E.T.)

Dado que a catálise heterogénea é um processo superficial é importante conhecer a área específica (externa e interna) dos sólidos utilizados como catalisadores. Neste âmbito procedeu-se à medição da área específica usando as isotérmicas de BET e da distribuição porosa usando as isotérmicas BJH [71] (isotérmica de adsorção para substância macroporosas). Na Figura 3.9 resumem-se as áreas específicas e o diâmetro médio dos poros (BJH adsorção) obtidas para as amostras frescas dos catalisadores.

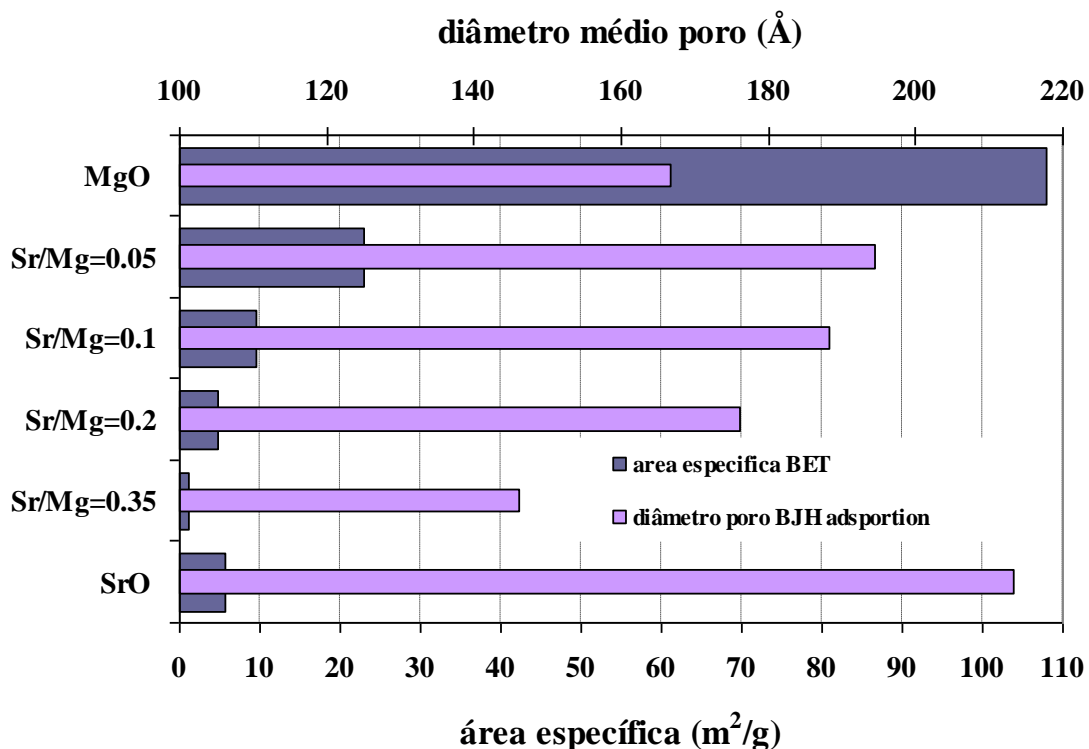


Figura 3.9 - Área específica (BET) e diâmetro médio do poro (isotérmica de adsorção BJH) para as amostras frescas de catalisadores calcinadas a 575°C durante 5h.

Os resultados apresentados na figura mostram que a deposição superficial de estrôncio promove uma diminuição brusca da área específica das amostras. Este efeito é tanto mais acentuado quanto maior o teor em estrôncio. Por outro lado, não há uma variação apreciável do diâmetro médio dos poros, determinado com base na isotérmica de adsorção BJH, para as amostras com diferentes teores em estrôncio.

Tal como é possível verificar, a área específica (BET) assume valores muito mais elevados do que os calculados com base na análise do Malvern, que se baseia na área superficial externa. Isto significa que este é um material poroso, em que a maior parte da superfície é interna.

Por outro lado, a Figura 3.8 mostra que aumentar o teor em estrôncio corresponde a um aumento da área específica externa que, no entanto, não se traduz num aumento da área específica total. Isto acontece porque, possivelmente, a introdução de estrôncio no catalisador vai bloquear os poros do catalisador diminuindo assim a sua área interna. De facto, o estrôncio depositado deve migrar para os poros do MgO colmatando-os parcialmente o que provoca uma diminuição da área específica.

No entanto, apesar de haver uma diminuição da área específica total, não há uma diminuição da actividade catalítica do catalisador, pelo que se pode concluir que a reacção ocorre maioritariamente na superfície externa das partículas de catalisador e não nos seus poros. Este facto está relacionado com o tamanho das moléculas de triglicéridos que, devido à sua elevada dimensão, não se conseguem difundir no interior dos poros do catalisador.

Foi também verificado qual o efeito da temperatura de calcinação no tamanho das partículas. Os resultados apresentados na Figura 3.10 mostram que, para o mesmo teor em estrôncio, a área específica da amostra diminuiu à medida que a temperatura de calcinação aumenta. Este resultado é o esperado com base no facto dos fenómenos de sinterização serem agravados pelo aumento da temperatura [60]. O aumento do tamanho médio do poro com o aumento da temperatura resulta da libertação de espécies gasosas, como por exemplo, a descarbonatação das espécies de estrôncio, detectada na difracção de raios X (Figura 3.22).

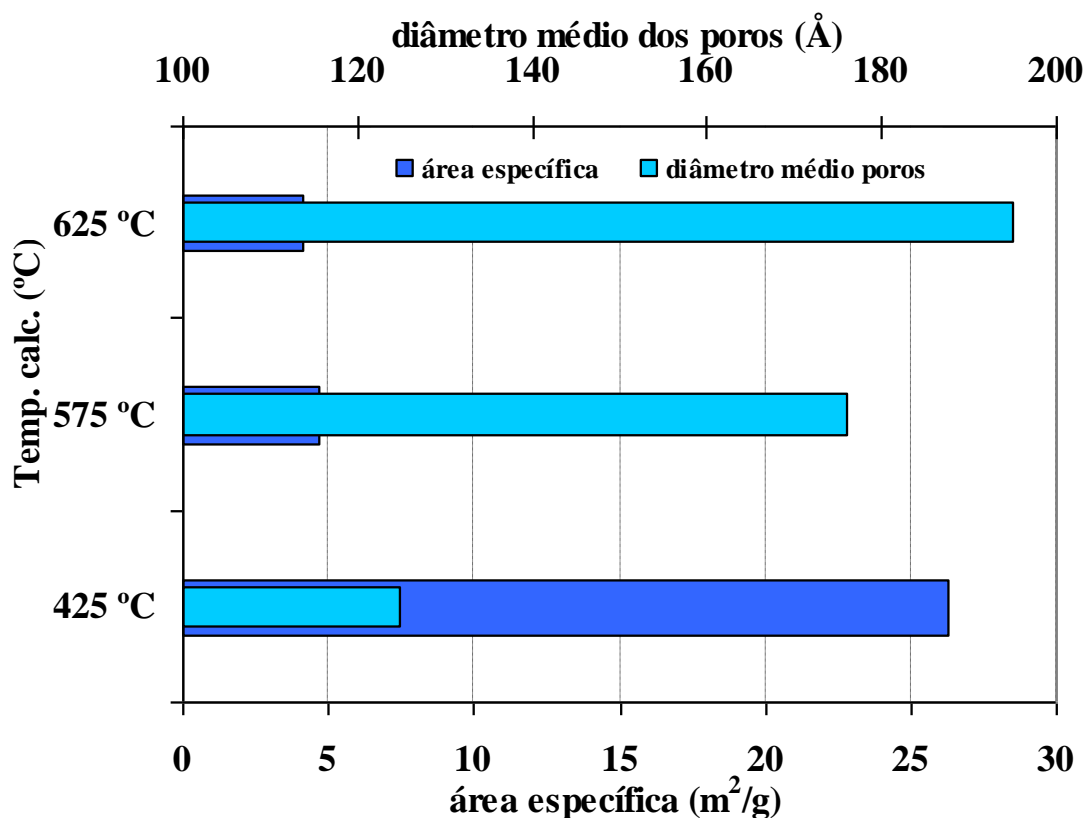


Figura 3.10 – Área específica (BET) e diâmetro médio dos poros (BJH adsorção) para amostras Sr/Mg=0.2 calcinadas a diferentes temperaturas durante 5h.

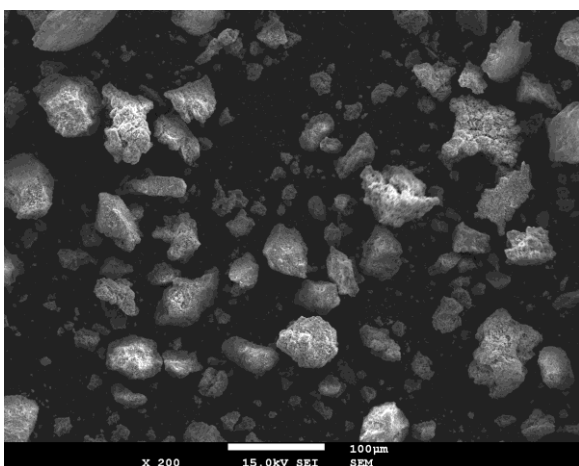
3.2.3. Morfologia e análise química elementar por SEM-EDS

A microscopia electrónica de varrimento permite a observação e caracterização de materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm). Esta ferramenta possui a capacidade de obter imagens tridimensionais, tais como imagens de superfícies de um número de materiais.

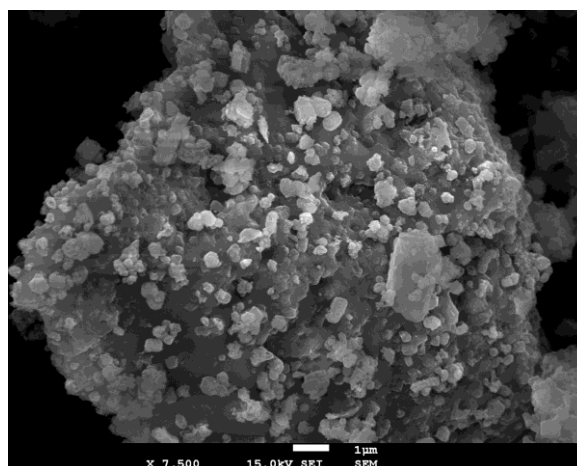
No SEM são também emitidos, como resultado do bombardeamento por electrões, raios-X característicos. A análise da radiação X característica emitida das amostras pode conter informação qualitativa e quantitativa, permitindo obter a composição química da amostra em causa. Esta análise pode ser realizada em toda a zona visível da amostra ou localizada num diâmetro mínimo de aproximadamente 1 μm .

Muitas reacções são sensíveis à morfologia dos cristais que constituem os sólidos policristalinos usados como catalisadores. Por esta razão os catalisadores preparados, frescos e após reacção, foram caracterizados por microscopia electrónica de varrimento.

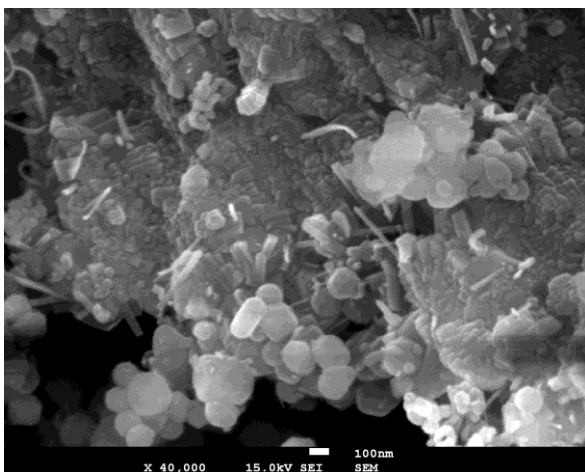
As micrografias obtidas por SEM (microscopia electrónica de varrimento) para as amostras frescas dos catalisadores apresentam aglomerados com formas irregulares com algumas dezenas de micra (μm) sobre os quais estão depositados nanocristais com formas que vão do aproximadamente esférico às agulhas, passando por placas (Figura 3.11). As cristalites em forma de agulha são similares às apresentadas por Shenzhong Li *et al.* [61], por Mohammad Amin Alavi e Ali Morsali [62], e ainda por Long Chen *et. Al.* [63] para o carbonato de estrôncio. As cristalites arredondadas e de forma plana são atribuíveis aos hidróxidos de estrôncio [64] com maior ou menor grau de hidratação. Para a amostra com maior teor em estrôncio são visíveis cristais paralelopipédicos de alguns micra. De acordo com Ming-Guo Ma e Ying-Jie Zhu [65] estas cristalites correspondem à estroncianite ou seja ao SrCO_3 .



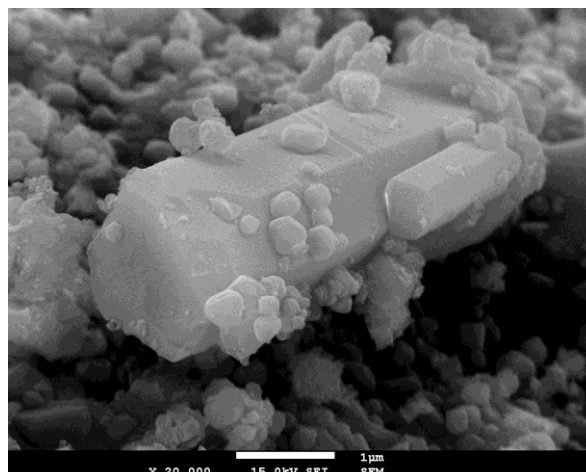
Sr/Mg=0.2 (ampliação 200X)



Sr/Mg=0.35 (ampliação 7500X)



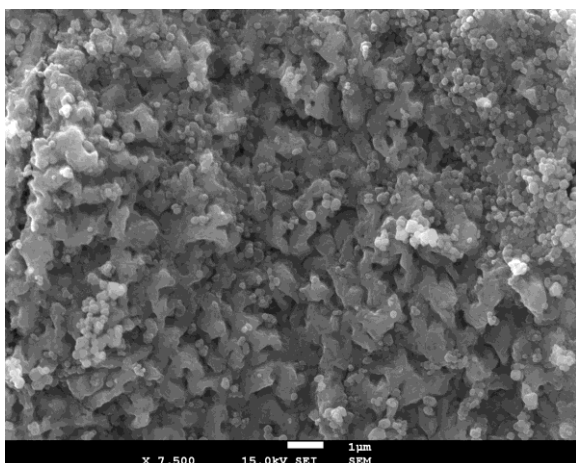
Sr/Mg=0.2 (ampliação 40000X)



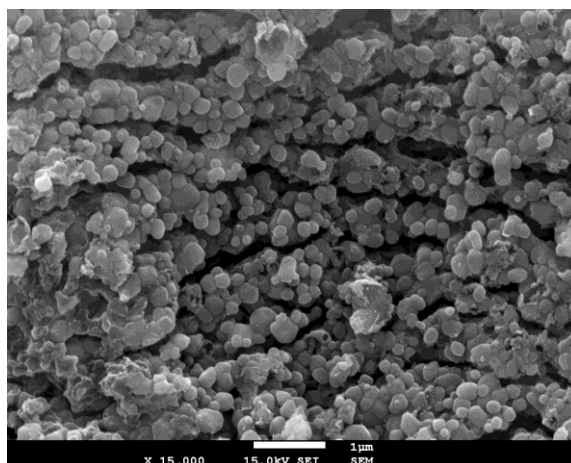
Sr/Mg=0.35 (ampliação 20000X)

Figura 3.11 – Micrografias obtidas por SEM para as amostras frescas de catalisadores calcinados 5h a 575°C.

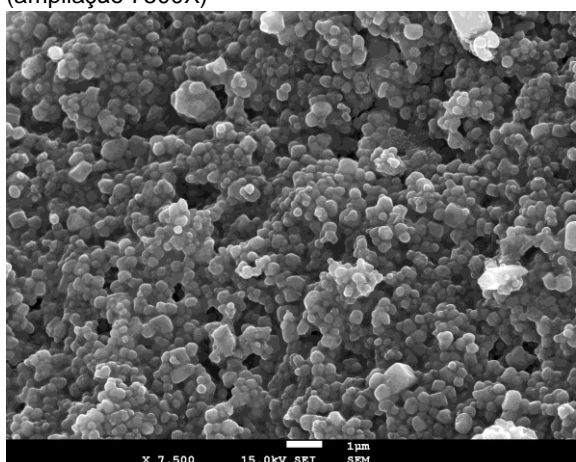
Para avaliar a estabilidade dos catalisadores preparados a amostra com Sr/Mg=0.2 foi caracterizada após reacção (1º ciclo reaccional) usando um óleo de soja refinado e um óleo de soja proveniente de frituras. Para esta composição analisou-se ainda o efeito da permanência em refluxo de metanol durante 3h. As micrografias para estas amostras encontram-se na Figura 3.12.



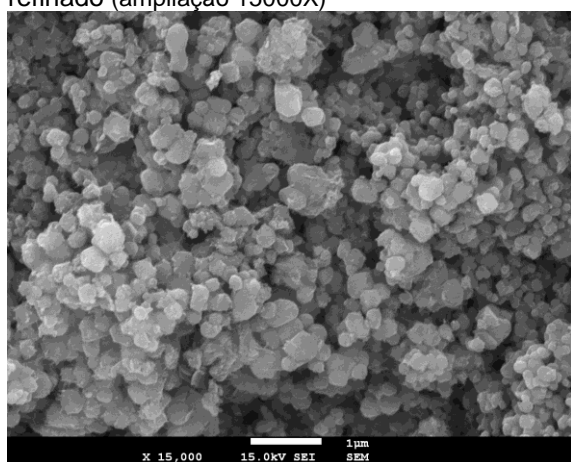
Sr/Mg=0.2 amostra fresca calcinada 5h a 575°C (ampliação 7500X)



Sr/Mg=0.2 após 1º ciclo de reacção com óleo refinado (ampliação 15000X)



Sr/Mg=0.2 após 1º ciclo de reacção com óleo de frituras (ampliação 7500X)



Sr/Mg=0.2 após 3h em refluxo com metanol. (ampliação 15000X)

Figura 3.12 - Micrografias obtidas por SEM para as amostras frescas de catalisadores calcinados.

As amostras após reacção e após refluxo com metanol apresentam cristalites mais arredondadas que a amostra de catalisador fresca. Aparentemente as agulhas de SrCO_3 são banidas durante o processo reaccional e também pelo refluxo em metanol. Eventualmente a solubilidade do SrCO_3 em metanol, à temperatura de refluxo, não é desprezável. Verifica-se também uma maior uniformidade de tamanhos de cristalites para as amostras de catalisadores não frescas.

Durante a aquisição das micrografias SEM foram feitas análises elementares por espectroscopia de difracção de electrões (EDS). Foram quantificados o magnésio, estrôncio, oxigénio e ainda o carbono proveniente do filme que cobre a amostra (Figura 3.13). Por outro lado, é interessante verificar que a amostra de catalisador após reacção com um óleo de frituras revela a contaminação com cloro.

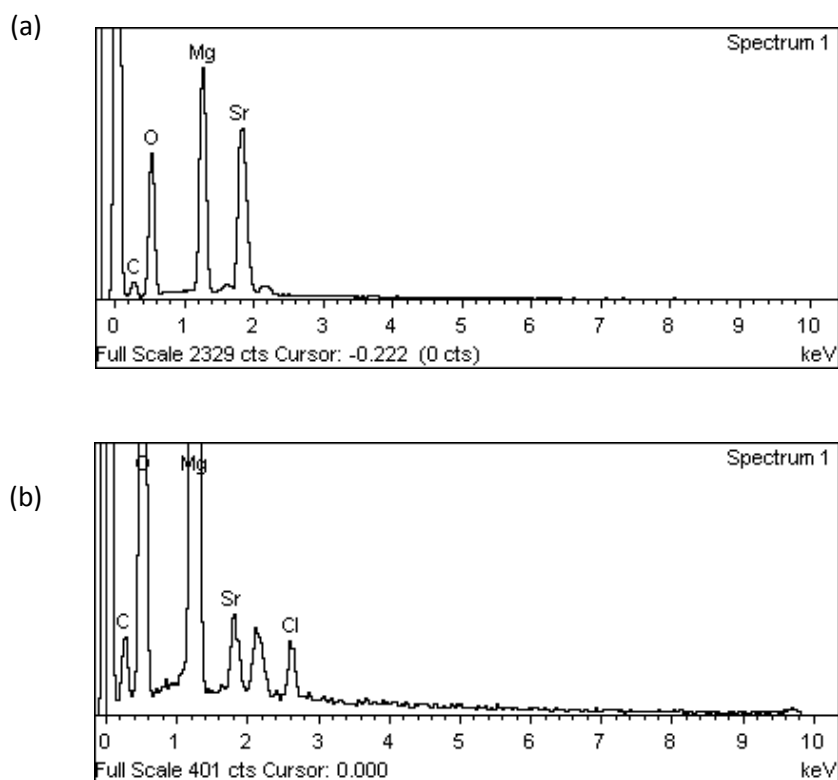


Figura 3.13 - Espectro de difracção de electrões usado para a quantificação dos elementos presentes nos catalisadores analisadas por EDS (a - amostra fresca; b - amostra após reacção com um óleo de fritura).

Dado as reduzidas dimensões dos cristais depositados sobre os aglomerados de maiores dimensões, as microanálises por EDS não são conclusivas quanto à sua composição.

Os valores obtidos para diferentes razões atómicas (Tabela 3.4), em diferentes pontos de cada uma das amostras, mostram que o processo de impregnação usado, não conduz a uma distribuição uniforme das espécies de estrôncio na superfície do MgO. Isto porque foram feitas as análises em quatro pontos distintos e em todas foi determinada uma composição distinta.

Este resultado era espectável dado que a maioria dos autores refere a necessidade de utilizar técnicas mais sofisticadas, do tipo sol-gel, para obter uma distribuição uniforme da fase activa sobre o suporte.

Tabela 3.4 – Microanálises elementares por EDS para as amostras frescas de catalisadores calcinados 5h a 575°C.

5%Sr	C K	9,48	21,93	8,66	10,37	Média
	O K	47,38	53,33	52,51	52,46	
	Mg K	42,62	16,23	38,07	36,93	
	Sr L	0,51	8,51	0,76	0,24	
	Sr/Mg	0,012	0,524	0,020	0,006	
10%Sr	C K	7,58	5,27	3,57	5,55	Média
	O K	54,32	55,68	52,24	48,16	
	Mg K	30,3	34,08	42,01	45,88	
	Sr L	7,8	4,97	2,18	0,41	
	Sr/Mg	0,257	0,146	0,052	0,009	
20%Sr	C K	33,44	24,44	9,25	11,77	Média
	O K	45,94	60,07	49,83	57,36	
	Mg K	18,44	2,88	36,11	19,46	
	Sr L	2,17	12,61	4,81	11,41	
	Sr/Mg	0,118	4,378	0,133	0,586	
35%Sr	C K	16,26	33,69	18,48	22,09	Média
	O K	54,8	50,93	54,97	54,68	
	Mg K	22,51	4,78	9,59	7,89	
	Sr L	6,44	10,6	16,96	15,34	
	Sr/Mg	0,286	2,218	1,769	1,944	

As amostras Sr/Mg=0.2 após reacção e após refluxo com metanol foram igualmente analisadas por EDS para avaliar a estabilidade do catalisador. De acordo com os resultados apresentados na Figura 3.14 não é possível inferir perda de Sr para as amostras não frescas dado que a distribuição do Sr na superfície das amostras não é uniforme. No entanto a ausência das agulhas de SrCO₃ nas micrografias destas amostras, acima referida, sugerem que há perda desta espécie de estrôncio por solubilização no meio reaccional.

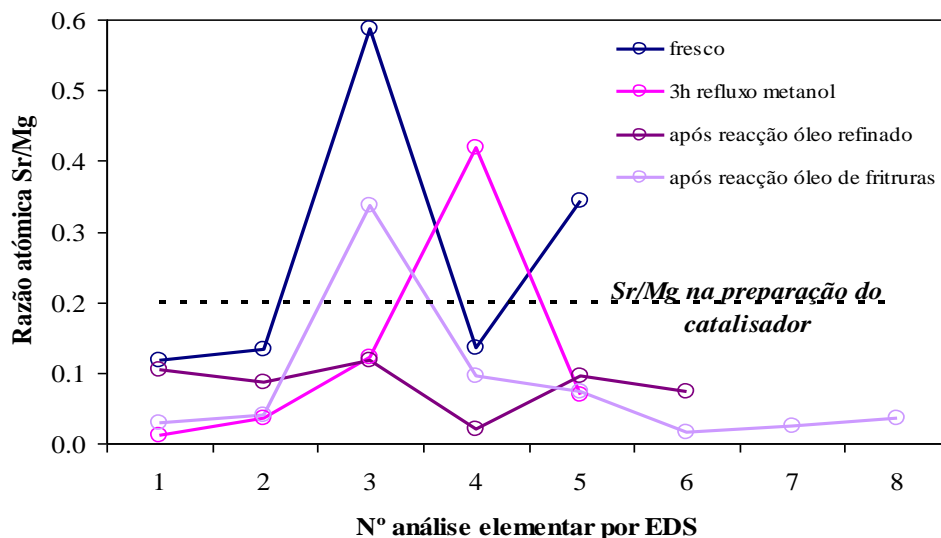


Figura 3.14 - Razão atômica Sr/Mg obtida por EDS para as amostras Sr/Mg=0.2 fresca, após reacção com óleo refinado e de fritura e após refluxo com metanol durante 3h.

3.2.4. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR)

As amostras de catalisadores frescos e após reacção foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho. Dado o carácter superficial do processo catalítico recorreu-se à técnica de reflectância com atenuação total com o objectivo de caracterizar a superfície dos sólidos.

Na Figura 3.15 apresentam-se os espectros de infravermelho para as amostras dos óxidos simples (comerciais calcinados 5h a 575°C). Para o MgO, o espectro corresponde ao espectro da brucite ($Mg(OH)_2$) [66] contaminado com a hidromagnesite ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$) . [67] Para a amostra de SrO são visíveis as bandas características do $Sr(OH)_2$ e $SrCO_3$ [68]. A Figura 3.16 apresenta a variação do espectro com o teor em Sr no catalisador de Sr/MgO e mostra que o aumento do teor em estrôncio afecta o espectro principalmente na zona entre aproximadamente 1600 e 1300 cm^{-1} apesar de ser difícil estabelecer um padrão lógico. Por outro lado, os espectros na Figura 3.17 para a amostra Sr/Mg=0.2, calcinada a diferentes temperaturas, mostram que um aumento da temperatura de calcinação promove a desidroxilação e a descarbonatação devido ao desaparecimento da banda centrada 1360 cm^{-1} . Na Figura 3.18 os espectros das amostras Sr/Mg=0.2 após reacção mostram apenas alterações significativas após 4 ciclos reaccionais.

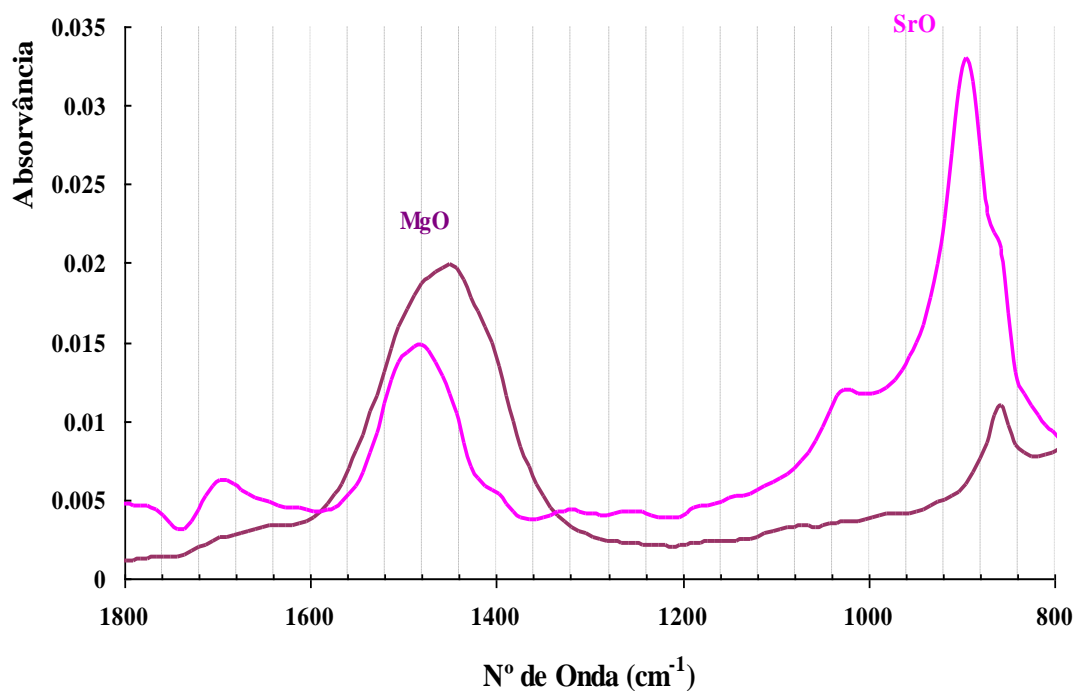


Figura 3.15 – Espectro de Infravermelho para as amostras dos óxidos simples (comerciais calcinados 5h a 575°C).

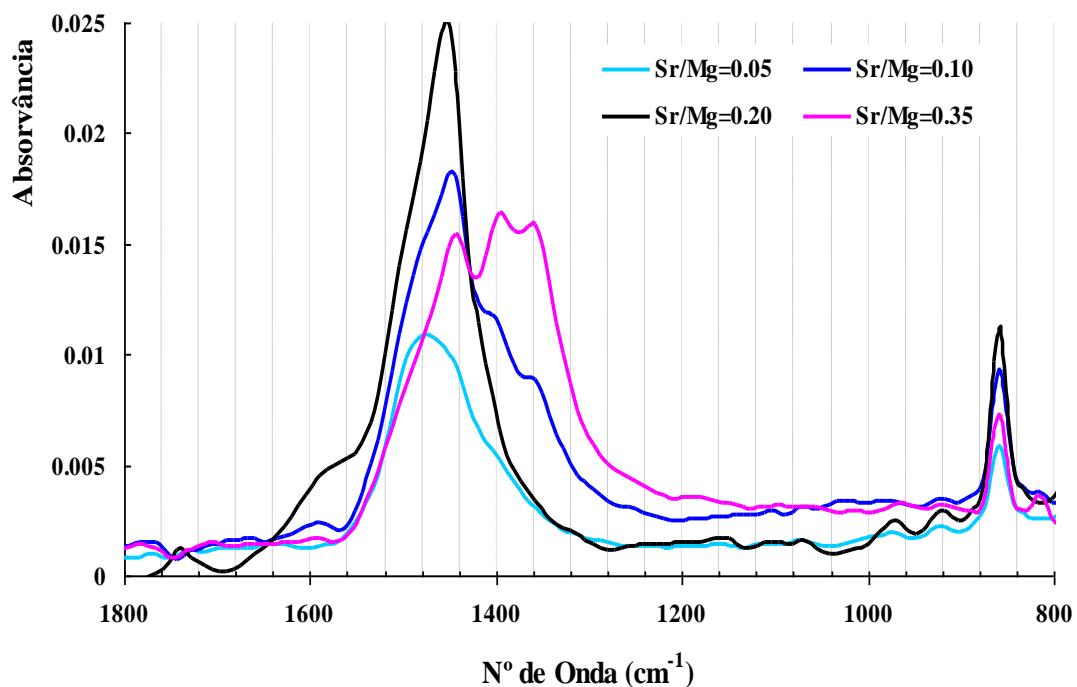


Figura 3.16 – Espectro de Infravermelho com Reflectância Total Atenuada para os catalisadores, frescos, com diferentes teores em Sr calcinadas a 575 °C durante 5h.

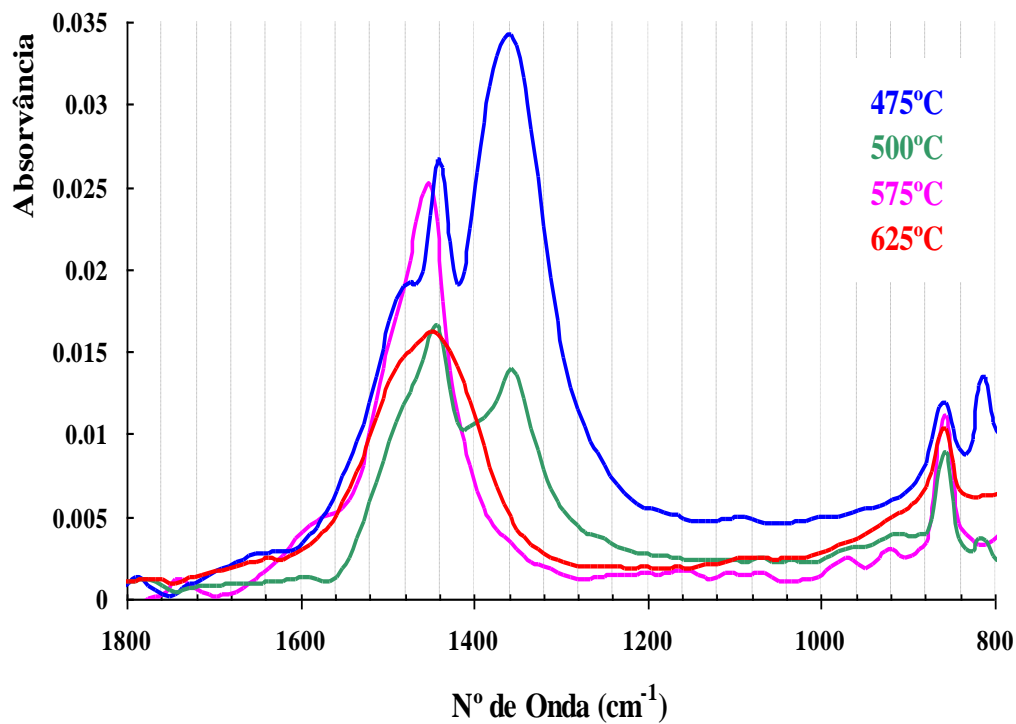


Figura 3.17 – Espectros de infravermelho para as amostras Sr/Mg=0.2, frescas, calcinadas a diferentes temperaturas (5h).

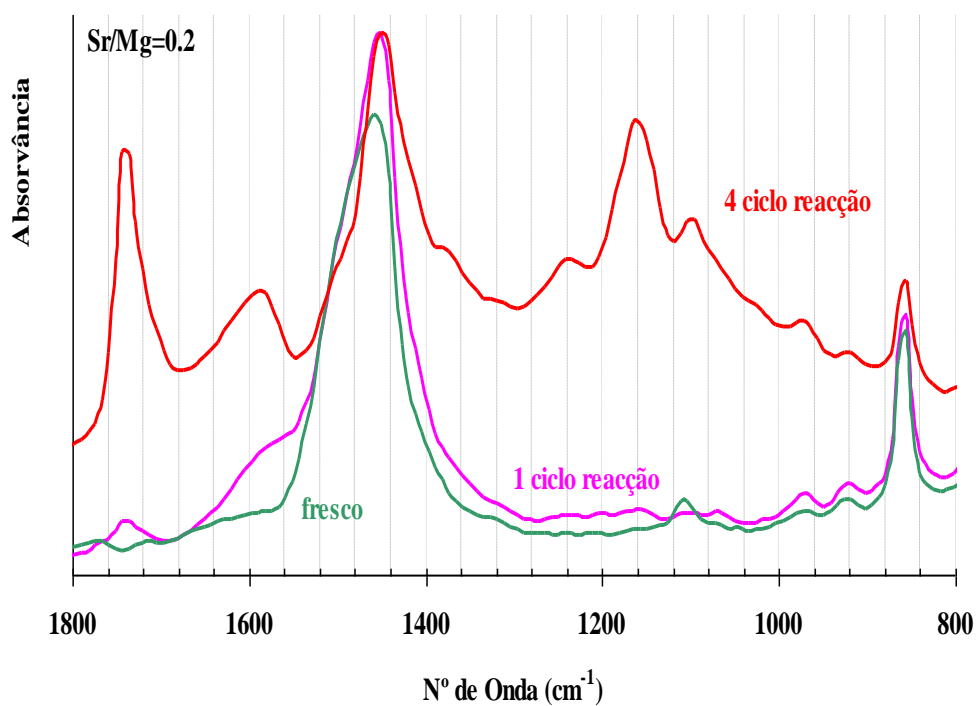


Figura 3.18 – Espectros de infravermelho para as amostras Sr/Mg=0.2 fresca e após reacção (1 e 4 ciclos reaccionais).

Na amostra de catalisador após 4 ciclo de reacção cujo espectro de infravermelhos e apresentado na Figura 3.18 são visíveis várias bandas novas que são características do óleo e que eram expectáveis tendo em conta o baixo rendimento em ésteres metílicos obtido no 4º ciclo reaccional. De facto, o óleo não esterificado fica fisorvido na superfície dos catalisadores, sendo a banda centrada a 1746 cm^{-1} atribuível à vibração de alongamento da ligação C=O nos triglicéridos [72], enquanto que a banda centrada a 1165 cm^{-1} , ladeada pelas bandas de menor intensidade a 1165 cm^{-1} e a 1096 cm^{-1} , é atribuível à vibração de C=C-C-O [73]. De acordo com os dados compilados na Tabela 3.5 a banda de absorção assimétrica centrada por volta dos 1590 cm^{-1} , presente no espectro da amostra após o 4º ciclo reaccional, não pode ser atribuída a nenhum modo de vibração do óleo de soja ou do biodiesel de soja. Esta corresponde eventualmente a espécies adsorvidas na superfície do catalisador.

Tabela 3.5 – Bandas de absorção, e modos de vibração atribuídos, no infravermelho para o óleo e para o biodiesel de soja. Adaptado da referência [74].

Nº onda (cm^{-1})	Espécie atribuída	Óleo de soja	Biodiesel de soja
1425-1447	CH_3	ausente	presente
1188-1200	O-CH_3	ausente	presente
1370-1400	O-CH_2	presente	ausente
1075-1111	$\text{O-CH}_2\text{-C}$	presente	ausente
1700-1800	C=O	presente	presente

3.2.4. Difracção de raios X – método dos pós

Os catalisadores heterogêneos são constituídos por partículas com dimensões muito pequenas. De entre os métodos que utilizam a difracção de raios X, só o método dos pós é aplicável, dado que a obtenção de catalisadores sob a forma de monocristais com dimensões adequadas é muito invulgar.

A difracção de raios X é uma técnica não destrutiva vastamente aplicada na caracterização de materiais cristalinos. Os planos de difracção e as suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades electrónicas dos átomos ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina. Assim, a identificação da fase ou das fases cristalinas presentes pode ser feita por comparação das distâncias interplanares e das intensidades das reflexões observadas com as catalogadas nos ficheiros publicados pelo *Joint Committee for Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data* (JCPDS-ICDD).

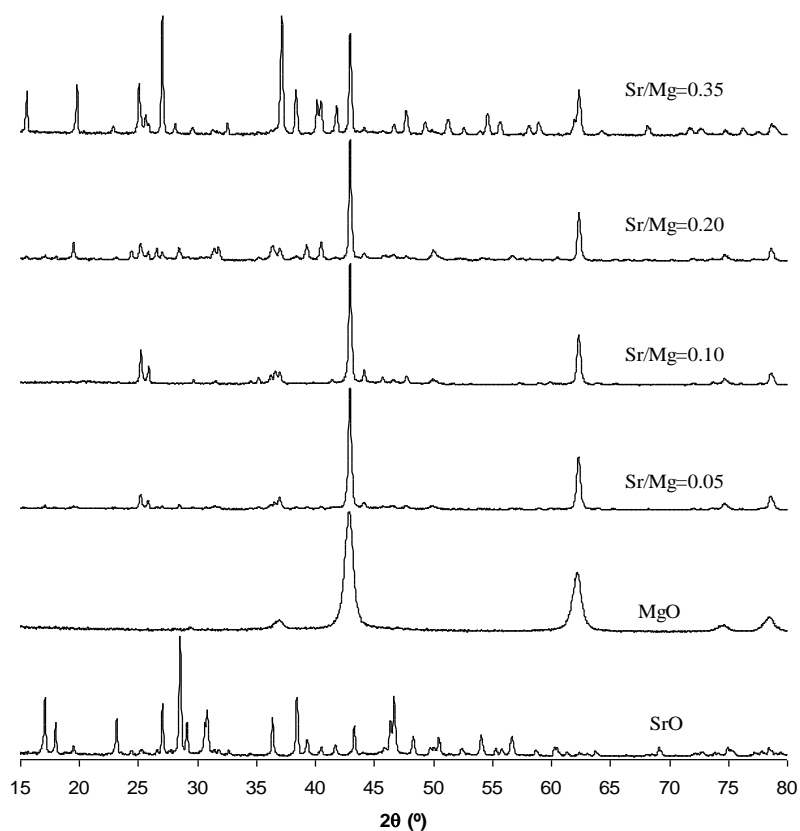


Figura 3.19 – Difractograma de raios X para os catalisadores preparados com diferentes razões atómicas Sr/Mg (temperatura de calcinação 575°C; 5h).

Na Figura 3.19 apresentam-se os difractogramas obtidos para as amostras frescas de MgO com diferentes teores de SrO. Foram também traçados os difractogramas para amostras comerciais de MgO e SrO para serem usadas como padrões na identificação das fases cristalinas.

Os resultados apresentados para a amostra comercial de MgO exibem as linhas de difracção características da periclase (JCPDS). O alargamento das linhas de difracção para esta amostra sugere, de acordo com a regra de Debye-Scherrer [69], tratar-se duma amostra nanoestruturada. As linhas de difracção para a amostra comercial de SrO, calcinada 5h a 575°C, mostram uma elevada contaminação com carbonatos e hidróxidos de estrôncio.

A deposição superficial de estrôncio no MgO provoca alterações significativas do padrão de difracção das amostras mesmo para baixos teores em estrôncio. Todas as amostras preparadas com estrôncio mostram uma diminuição significativa da largura da risca de maior intensidade característica do MgO.

O tamanho dos cristalitos pode ser calculado através da Lei de Scherrer, descrita abaixo pela seguinte fórmula:

$$D = K \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta$$

D = diâmetro médio das partículas;

B = largura à meia altura do pico de maior intensidade;

θ = ângulo do pico de maior intensidade;

K = constante, cujo valor depende do formato da partícula.

Assim, partículas com maior diâmetro possuem picos mais largos. Deste modo é possível concluir que a introdução de estrôncio no óxido de magnésio aparenta ter um efeito aglomerante.

Na amostra preparada com menor teor em estrôncio são visíveis as linhas de difracção da periclase e linhas de fraca intensidade atribuíveis ao SrCO₃ (JCPDS). Este resultado é compatível com o carácter básico do estrôncio que contribui para a sua elevada capacidade de adsorver CO₂. A presença de carbonatos de estrôncio, quando suportado em materiais com carácter básico foi anteriormente referida por Bordawekar et. al. [70].

A Figura 3.20 mostra que, à medida que o teor em estrôncio aumenta, é visível o aparecimento de novas linhas de difracção atribuíveis à presença de vários hidróxidos de Mg e de Sr.

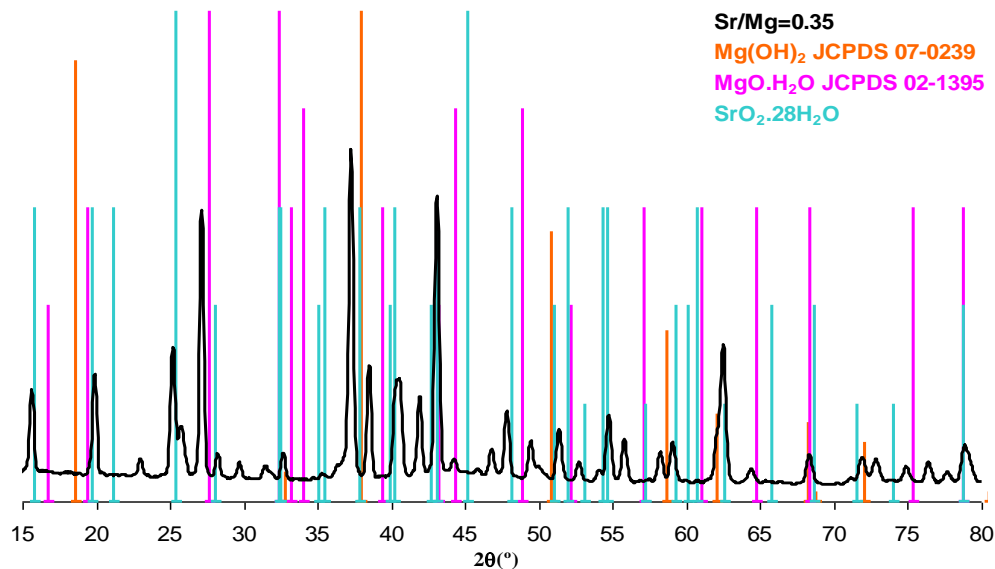


Figura 3.20 - Identificação dos hidróxidos de Mg e Sr por DRX para a amostra com maior teor em Sr (Sr/Mg=0.35).

A Figura 3.21 mostra que as linhas características do SrO não estão presentes no difractograma da amostra com maior teor em Sr. O mesmo é válido para as amostras com menores teores em Sr. Isto deve-se ao facto da hidratação das espécies de Sr no catalisador ser elevada.

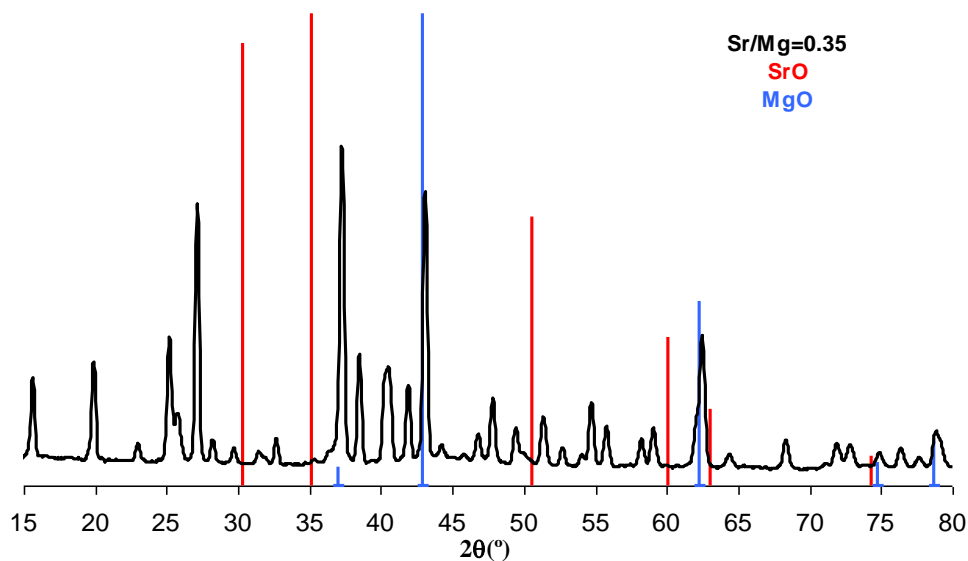


Figura 3.21 - Ausência das linhas de difracção do SrO na amostra Sr/Mg=0.35.

A Figura 3.22, para a amostra com Sr/Mg=0.20 mostra que, como era de prever, uma maior temperatura de calcinação é eficiente na desidroxilação e descarbonatação das espécies de estrôncio. Com efeito a amostra calcinada a 625 °C apresenta um difractograma de raios X maioritariamente constituído pelas linhas características do MgO (periclase). Este resultado mostra ainda uma boa dispersão do Sr na superfície do MgO dado que o difractograma não apresenta as riscas características do SrO.

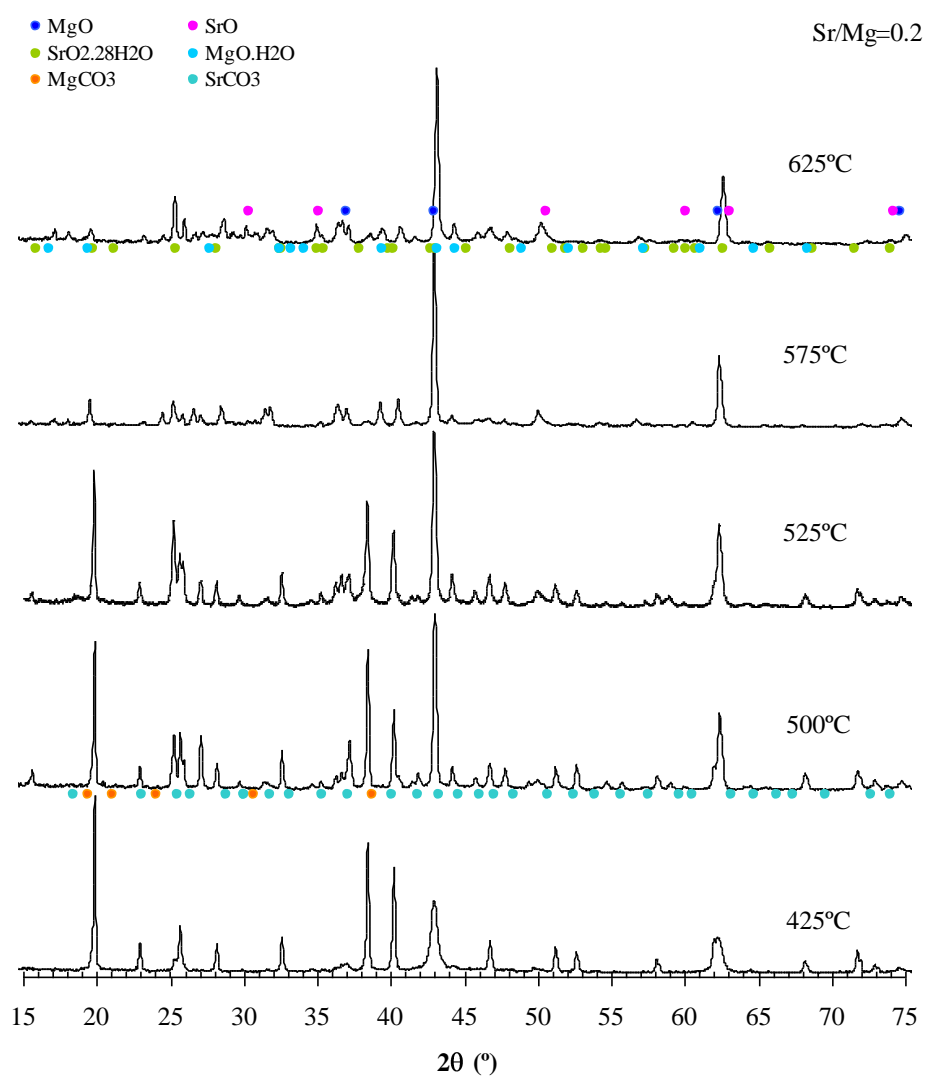


Figura 3.22 – Efeito da temperatura de calcinação para a amostra com Sr/Mg=0.20.

Na Figura 3.23 apresentam-se os difractogramas de raios X para a amostra Sr/Mg=0.2 após reacção e para uma amostra do mesmo catalisador mantida em contacto com metanol, 3h, á temperatura de refluxo. A figura evidencia que as riscas características das espécies de estrôncio não são visíveis para as duas amostras não frescas. Aparentemente as espécies de Sr, depositadas no MgO, são solubilizadas no meio reaccional pelo metanol presente na mistura reaccional. Esta observação contraria os resultados anteriores publicados por Xuejun et al. [43]

Estes autores referem uma elevada estabilidade em condições reaccionais para catalisadores à base de estrôncio.

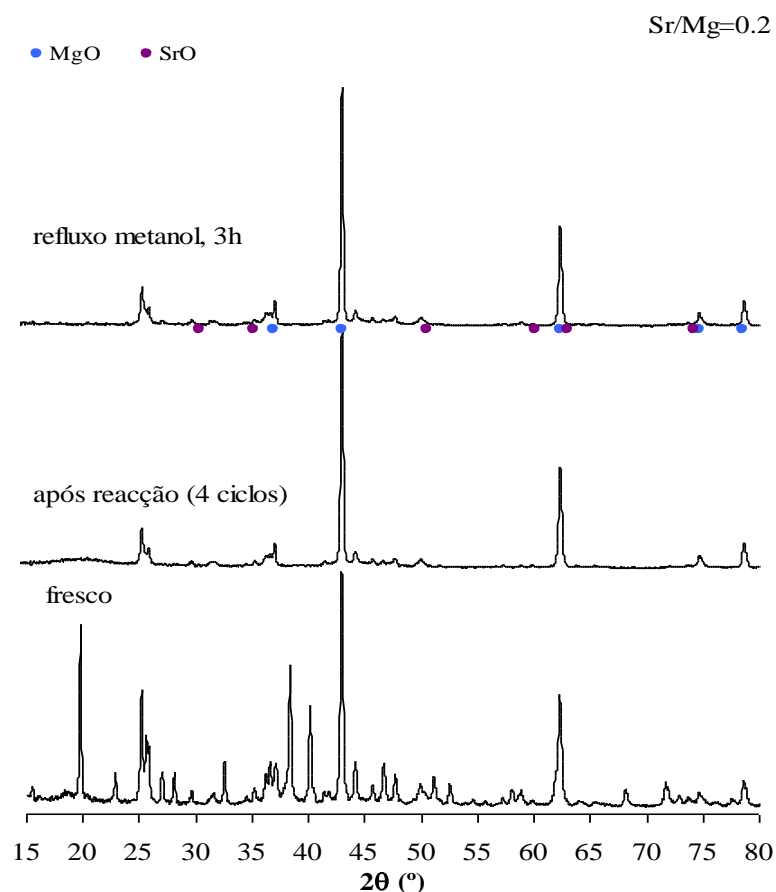


Figura 3.23 – Difractogramas de raios X para as amostras Sr/Mg=0.2 fresco, após 4 ciclos de reacção e após 3h em contacto com metanol à temperatura de refluxo.

3.2.5. Determinação da basicidade

Como foi referido acima, a força dos centros básicos nos catalisadores foi analisada qualitativamente através de indicadores de Hammett, sendo os resultados apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Determinação da basicidade para os catalisadores de SrO/MgO.

	Cor da solução metanólica	Sr/Mg (Razão molar)				
		0	0,05	0,10	0,20	0,35
Azul Bromotimol pKa=7,2	Laranja	Azul	Azul	Azul	Azul	Azul
Fenofaleína pKa=9,3	Incolor	Rosa forte	Rosa forte	Rosa forte	Rosa forte	Rosa forte
Azul de Nilo pKa=10,1	Azul escuro	Rosa ténue	Rosa	Rosa	Rosa	Rosa
Carmin indigo pKa=12,2	Azul escuro	Azul	Verde ténue	Verde ténue	Verde ténue	Verde ténue
2,4-dinitroanilina pKa=15	Amarelo esverdeado	Amarelo esverdeado	Amarelo esverdeado	Vermelho ténue	Vermelho	Vermelho ténue
4-cloro-2-nitroaniline pKa=17,6	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo

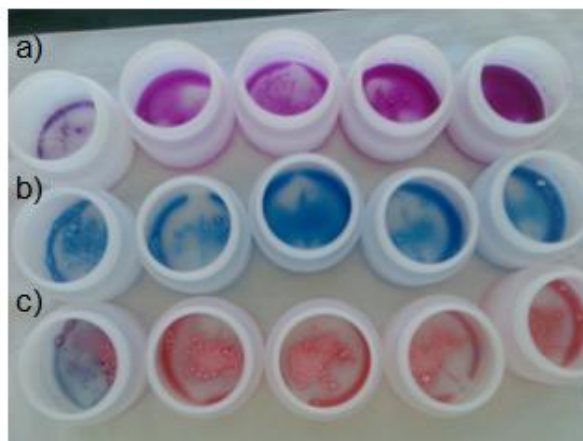


Figura 3.24 – Exemplo da determinação da basicidade dos catalisadores usando como indicadores: a)Fenofaleína; b) Azul bromotimol; c)Azul de Nilo.

Conforme mostrado na Tabela 3.6, os catalisadores Sr/MgO apresentam um pKa na faixa 12,2 - 15. As amostras mais básicas foram as que apresentavam um teor em estrôncio de 20%, como evidenciado pela sua capacidade de mudança de cor com 2,4-dinitroanilina (pKa=15). Apesar de todas as amostras terem mudado de cor com este indicador, foi com o catalisador com 20% em estrôncio que essa mudança foi mais rápida e acentuada, podendo-se assim concluir que este é o catalisador mais alcalino.

Deste modo, e de acordo com o que é referido na literatura, conclui-se que a actividade catalítica dos óxidos de metais para a transesterificação está relacionada com a sua alcalinidade.

Capítulo 4 – Conclusões e Perspectivas Futuras

A importância do biodiesel é indiscutível nos dias de hoje. No entanto, para o tornar economicamente mais atractivo e para que os custos destes combustíveis venham a descer serão necessários importantes desenvolvimentos e investimentos governamentais, de forma a melhorar a produção e a tecnologia de distribuição.

A catálise heterogénea é um campo económica e ecologicamente importante em investigação. A produção de biodiesel através de catálise heterogénea pode potencialmente diminuir os custos de produção, permitindo a reutilização do catalisador e a possibilidade de operar em contínuo. Outra vantagem da catálise heterogénea está relacionada com o grau de pureza com que se obtém os produtos (biodiesel e glicerina), reduzindo-se as contaminações e os consequentes processos adjacentes. A alta qualidade do subproduto obtido (glicerina) é também de grande importância económica, uma vez que têm sido desenvolvidos diversos estudos, havendo cada vez mais mercado onde este produto pode ser utilizado.

Por estas razões, o principal objectivo deste trabalho foi o estudo de catalisadores heterogéneos básicos para a produção de biodiesel.

Foram testados vários catalisadores tendo em atenção a sua disponibilidade no mercado e a simplicidade do seu processo de síntese, de modo a ser mais fácil a sua possível inserção num ambiente industrial.

Neste trabalho foi dado especial ênfase aos catalisadores de óxido de estrôncio impregnados num suporte de óxido de magnésio (Sr/MgO), uma vez que estes catalisadores mostraram excelente actividade catalítica, mesmo para pressões e temperaturas de reacção baixas.

Utilizando como catalisador Sr/MgO=20% calcinado durante 5h a 575°C, razão molar metanol/óleo de 9, 5% (m/m) de catalisador e para um tempo de reacção de apenas 30 minutos, foi possível obter uma percentagem em metilésteres de cerca de 96%. Outra característica relacionada com este catalisador é a sua estabilidade. Foi testada a sua reutilização e verificou-se que, apesar de uma perda de actividade, ainda é possível a conversão em metilésteres num quarto andar. No entanto, esta perda de actividade pode estar relacionada com o processo de reutilização do catalisador e não com a lixiviação das espécies activas, uma vez que não foi feito qualquer tratamento ao catalisador entre cada andar. É importante, em estudos posteriores, otimizar este

processo de reutilização e regeneração do catalisador, que pode envolver não apenas processos de lavagem, como calcinações.

Apesar de não se terem obtido bons resultados com outros catalisadores testados não significa que estes não sejam potenciais catalisadores para a transesterificação do óleo de soja. Talvez sejam necessárias condições de temperatura e pressão mais agressivas e mesmo tempos de reacção mais longos.

Verificou-se também que a reacção de transesterificação é bastante sensível a diversos parâmetros. A reacção é incompleta ou o rendimento em metilésteres é reduzido de forma significativa se os parâmetros não são otimizados. Estes parâmetros incluem o teor em ácidos gordos livres, teor de água, razão molar metanol/óleo, percentagem de catalisador e tempo de reacção. Existem ainda outros parâmetros importantes sobre os quais não foi efectuado nenhum estudo, tais como a velocidade de agitação e a pressão e temperatura de reacção.

Os testes de reacção na presença de ácidos gordos livres e água são bastante importantes, uma vez que os custos de produção de biodiesel estão fortemente dependentes do custo da matéria-prima. Foi verificado que o catalisador de Sr/MgO permanece activo, mesmo para matérias-primas menos nobres (óleos usados). Este facto é bastante positivo e crucial para a rentabilidade do processo.

O estudo da catálise heterogénea para a produção de biodiesel consiste num campo ainda pouco explorado. É importante encontrar um catalisador que seja activo, mas é necessário assegurar que o processo de catálise é apenas heterogéneo, de modo a que não ocorram perdas de catalisador, afectando não só a reutilização do catalisador mas também a qualidade dos produtos da reacção.

A selectividade dos produtos de reacção é também um factor importante. A reacção deve produzir tanto biodiesel quanto possível, enquanto a produção de mono e diglicéridos (produtos intermédios) deve ser minimizada.

Apesar do catalisador Sr/MgO apresentar excelente actividade catalítica para a metanólise do óleo de soja, é ainda necessária mais investigação experimental para determinar o potencial de catalisadores Sr/MgO como uma alternativa mais sustentável ao processo industrial de produção de biodiesel.

Bibliografia

- [1] www.apetro.pt, consultado a 17/03/2009
- [2] http://e-lee.ist.utl.pt/realisations/EnergiesRenouvelables/Enjeux/Enjeux/1_cours.htm consultado a 17/03/2009
- [3] <http://www.edp.pt/EDPI/Internet/PT/Group/Sustainability/ClimaticChange/FontesEnergia.htm>, consultado a 17/03/2009
- [4] http://www.internationalrenewablesenergy.com/index.php?pag=conteudo&id_conteudo=2950&idmenu=201&matriz-energetica-portugal, consultado a 17/03/2009
- [5] http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/key_messages_pt.pdf, consultado a 17/03/2009
- [6] <http://www.apren.pt>, consultado a 28/03/2009
- [7] Gomes, R., *Manual do Biodiesel*, Litexa Editora, 2006.
- [8] <http://www.dgge.pt/>, consultado a 13/04/09
- [9] P. Felizardo *et al.* / *Waste Management* 26 (2006) 487-494
- [10] A. Srivastava, R. Prasad / *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (2000)
- [11] P. MUNIYAPPA *et al.* / *Bioresource Technology* 56 (1996) 19-24
- [12] Rosa, Maria Fernanda, *Energia dos Biocombustíveis - As Energias do Presente e do Futuro*, INETI, 2005.
- [13] www.dre.pt, consultado 18/04/09
- [14] <http://www.pme.online.pt/fotos/noticias/BIODIESEL.pdf>, consultado a 18/04/09
- [15] Ayhan Demirbas / *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 14-34.
- [16] Ayhan Demirbas / *Energy Policy* 35 (2007) 4661-4670
- [17] K. Narasimharao / *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 1 (2007) 19-30
- [18] K. Bozbas / *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 542-552
- [19] Maa, F., Hanna, M. / *Bioresource Technology* 70 (1999) 1-15
- [20] E. Lotero *et al.* / *Catalysis* 19 (2006) 41-83.

- [21] A. Murugesan et al. / *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 825–834
- [22] P. Felizardo, *Relatório de estágio - Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura*. 2003.
- [23] *Biofuels Technology Handbook*
- [24] *Biofuels Platform*, disponível em <http://www.biofuels-platform.ch/en/infos/eubiodiesel.php>, consultado a 24/09/2008]
- [25] *European Biodiesel Board.*, disponível em <http://www.ebb-eu.org/>, consultado 24/09/2008
- [26] Y. Chisti / *Biotechnology Advances* 25 (2007) 294–306
- [27] J.M. Marchetti et al. / *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 1300–1311
- [28] L.C. Meher et al. / *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10 (2006) 248–268
- [29] J.L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- [30] X. Liu et al. / *Catalysis Communications* 8 (2007) 1107–1111
- [31] Y.C. Sharma, B. Singh / *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 1646–1651
- [32] B. Viswanathan and A.V.Ramaswamy, National Centre for Catalysis Research Indian Institute of Technology, Madras, Chennai 600 036
- [33] Edgar Lotero, Yijun Liu, Dora E. Lopez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 5353-5363
- [34] M. Zabeti et al. / *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 770–777
- [35] S. Yan et al. / *Applied Catalysis A: General* 353 (2009) 203–212
- [36] V. Rives / *Materials Chemistry and Physics* 75 (2002) 19–25
- [37] E. Crepaldi et al. / *QUÍMICA NOVA*, 21(3) (1998)
- [38] D.G. Cantrell et al. / *Applied Catalysis A: General* 287 (2005) 183–190
- [39] F. Rey et al. / *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88 (1992) 2233 – 2238.

- [40] W. Xie et al. / *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246 (2006) 24–32
- [41] Didier Tichit et al., *Catalysis by hydrotalcites and related materials*, catatech Volume 7, no. 6, 2003
- [42] M. Di Serio et al. / *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 3009-3014
- [43] X. Liu et al. / *Catalysis Communications* 8 (2007) 1107–1111
- [44] Santos, A. (2007), *Heterogeneous Catalysts for Biodiesel production – Metanolysis of Soy Oil over Hydrotalcites of Magnesium and Aluminium changed. Master Thesis of Environmental Engineering*. Lisbon: IST/UTL
- [45] M. Di Serio et al. / *Energy & Fuels* 2008, 22, 207–217
- [46] V.K. Díez et al. / *Catalysis Today* 63 (2000) 53–62
- [47] C.S. MacLeod et al. / *Chemical Engineering Journal* 135 (2008) 63–70
- [48] Shuli Yan, Houfang Lu, and Bin Liang, *Energy & Fuels* 2008, 22, 646–651
Supported CaO Catalysts Used in the Transesterification
- [49] G. Arzamendi et al. / *Catalysis Today* 133–135 (2008) 305–313
- [50] T.F. Dossin et al. / *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 136–148
- [51] X. Liu et al. / *Fuel* 87 (2008) 216–221
- [52] <http://sme.dcm.fct.unl.pt/u/dias/docencia/FESI/7.RaiosX.PDF>, consultado a 10/07/2009
- [53] P. Baptista et al. / *Talanta* 77 (2008) 144–151
- [54] P. Felizardo et al. / *Analytica Chimica Acta* 595 (2007) 107–113
- [55] A. Demirbas / *Energy Sources, Part A*, 30:1645–1651, 2008
- [56] C. Damião (2008), *Catalisadores heterogéneos básicos para produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais - Metais alcalinos terrosos (Ba e Sr) depositados sobre MgO*, Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Lisboa: IST/UTL
- [57] T.F. Dossin et al. / *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 136–148
- [58] Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts / *J. Am Oil Chem. Soc.* 61(10), 1638-1643, 1984

- [59] R. S. Watkins *et al.* / *Green Chem.* 6 (2004) 335 – 340
- [60] Vasant R. Choudhary, Vilas H. Rane, *J. Chem. Techn. Biotech.*, 70 (1997) 325-330.
- [61] Shenzhong Li, Hui Zhang, Jin Xu, Deren Yang, *Mat. Lett.* 59 (2005) 420-422.
- [62] M. Alavi, Ali Morsali / *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (2010) 132-138.
- [63] Long Chen, Yuhua Shen *et al.* / Qingfeng Zhang, *Cryst. Res. Technol.* 43 (2008) 797-800.
- [64] Mohammad Amin Alavi, Ali Morsali, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (2010) 132-138.
- [65] Ming-Guo Ma, Ying-Jie / *Mat. Lett.* 62 (2008) 2512-2515.
- [66] J. A. Wang, *et al.* / *Mater. Lett.*, 35(1998) 317-323.
- [67] Ray L. Frost, J. Theo Kloprogge / *Spectrochimia Acta A* 55(1999) 2195-2205.
- [68] Mohammad Amin Alavi, Ali Morsali, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (2010) 132-138.
- [69] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, 1962.
- [70] S.V. Bordawekar, E. J. Duskocil, R. J. Davis, *Catal. Lett.*, 44 (1997) 193-199.
- [71] Elliot P. Barrett, Leslie G. Joyner, Paul P. Halenda, *The Volume and Area Distributions in Porous Substances*, Jan., 1951
- [72] Giuliano F. Zagonel, Patricio Peralta-Zamora, Luiz P. Ramos, *Talanta*, 63(2004) 1021-1025.
- [73] M. L. S. Albuquerque, I. Guedes, P. Alcantara Jr., S. G. C. Moreira, *Vibrational Spectroscopy*, 33(2003)127-131.
- [74] Naresh N. Mahamuni, Yusuf G. Adewuyi / *Energy Fuels* 23 (2009) 3773–3782.
- [75] **European Committee for Standardization. 2003.** EN 14104. *Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of acid value.* Brussels, Belgium : s.n., 2003.
- [76] Norma Europeia EN 14214, *Automotive Fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engine – Requirements and test methods*; CEN –European Committee for Standardization, Outubro de 2003;

Anexo I – Outros catalisadores utilizados

ID Catalisador	MeOH/óleo	cat./óleo (%)	Tempo (h)	% ME	Densidade
Hidrotalcites (Mg/Al=1)	9	5%	3	-3,0	923
Hidrotalcites (Mg/Al=4)	9	5%	3	-3,7	923
Ce/(Al+Mg)=0,1	9	5%	3	-4,4	922
Ce/HT=0,6	12	5%	5	-2,5	921
Ce/HT=1,21	12	5%	5	-2,1	920
Ce/HT=0,12	12	5%	5	-2,2	920
Ce/HT=1,21	12	5%	18	-0,9	921
Ce/HT=0,06	12	5%	5	-2,1	920
Ce/HT=0,06	12	5%	18	0,4	920
Ce/HT=0	12	5%	5	-1,8	922
Ce/HT=0	12	5%	18	0,9	920
Ce/HT=1,21	12	5%	5	-2,4	921
Ce/HT=0,6	12	5%	5	-2,8	921
Ce/HT=0,6	12	5%	5	-2,8	921
Ce/HT=0,6	12	5%	5	-3,1	921
Sr/HT	12	5%	5	-2,3	921
Li/HT	12	5%	5	-2,0	921
Ce/HT=0,06	30	5%	5	-2,6	922
Sr/HT	30	5%	3	-2,4	921
K/HT	9	5%	5	3,0	919
CaSnO3 (coprecipitação)	9	5%	5	-3,9	922
CaSnO3 (coprecipitação)	9	5%	18	-4,1	922
CaSnO3 (coprecipitação)	12	5%	5	-4,2	922
CaSnO3 (sol-gel)	12	3%	5	-1,7	921
CaSnO3 (sol-gel)	12	5%	5	-3,3	921
CaSnO3 (sol-gel)	10	5%	5	-3,3	920
30%CaSnO3 em sílica	12	5%	5	-3,8	922
30%CaSnO3 em sílica	14	5%	5	-3,2	922
30%CaSnO3 em sílica	12	7%	5	-3,9	922
SrSnO3	9	5%	3	-3,9	921
SrSnO3	9	5%	18	-4,2	922
CaSnO3	9	5%	5	-1,8	921
CaSnO3	9	5%	5	-5,1	922
Zn/Al=1/3	9	5%	3	-3,6	921
Cs/MgO=10	9	5%	3	6,8	921

ID Catalisador	MeOH/óleo	cat./óleo (%)	Tempo (h)	% ME	Densidade
Mg/Al=3	9	5%	3	-3,0	922
BaSnO3 citrate	9	5%	3	-4,5	923
Mg/Sn=3	9	5%	3	-4,5	922
Mg/(Al+Sn)=3	9	5%	3	-4,9	923
BaSnO3 citrate	9	5%	3	-4,9	922
SnO2	9	5%	3	-4,6	922
MgSnO3	9	4%	3	-4,7	921
MgSnO3	12	5%	5	-3,3	921
SrSnO3	12	5%	5	-2,7	921
NaY	9	5%	3	-2,7	921
NaY	9	5%	3	-4,0	920
K/HT	9	5%	5	3,0	919
Sr/Alumina	9	5%	3	-2,8	920

Anexo II – Preparação de Catalisadores

1. Preparação de hidrotalcites

Os métodos convencionais de preparação de hidrotalcites envolvem a precipitação dos óxidos na presença de hidróxidos e carbonatos de metais alcalinos. No entanto, estes métodos apresentam alguns problemas relacionados principalmente com a presença de contaminantes de metais alcalinos no catalisador final, independentemente dos esforços para a sua remoção. Os resíduos de metais alcalinos são lixiviados, havendo assim uma contribuição homogênea, que pode inviabilizar a reutilização do catalisador.

Deste modo foi escolhido um método alternativo para a síntese de hidrotalcites onde se utiliza $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como agente de precipitação.

O procedimento experimental escolhido foi descrito por D.G. Cantrell [37] e seus colaboradores, dada a simplicidade na preparação e principalmente disponibilidade de informação.

As hidrotalcites de Mg-Al foram sintetizadas da seguinte forma: uma mistura aquosa 180 mL de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada lentamente a 270 ml de uma solução aquosa de 0,33 mol (31,71 g) de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. As quantidades utilizadas variaram conforme a razão utilizada, estando presentes no quadro que se segue:

Tabela 2.1- Composição das soluções usadas na preparação das hidrotalcites.

Razão molar Mg/Al	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
	n (mol)	m (g)	n (mol)	m (g)
1	0,135	34,61	0,135	50,64
2	0,180	46,15	0,090	33,76
3	0,202	51,92	0,067	25,32
4	0,216	55,38	0,054	20,25

O pH da solução foi mantido a pH=8 através da adição de NH_4OH (75%).

A mistura resultante foi aquecida a 65 °C enquanto era agitada vigorosamente durante 3h. Em seguida, foi filtrada e lavada com água destilada até o pH do filtrado ser aproximadamente neutro. O precipitado foi seco numa estufa a 120 °C e calcinado a 750 °C durante 3h.

2. Impregnação de metais em hidrotalcites

Para a impregnação de metais foi usada hidrotalcite comercial (Aldrich, p.a.). Os sais precursores das espécies activas seleccionados foram nitratos de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), nitratos de estrôncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, nitrato de lítio e nitrato de potássio.

A hidrotalcite comercial não apresenta afinidade com a água, pelo que foram preparadas soluções etanólicas dos diferentes metais usados na impregnação das hidrotalcites.

Num volume de 50 mL de etanol foram dissolvidos diferentes quantidades de nitrato de cério conforme pretendido. Esta solução era sujeita a aquecimento e forte agitação.

Tabela 2.2- Quantidade de Cério usado na impregnação de hidrotalcites.

Concentração de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (M)	Massa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	Moles de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	%Ce
0,05	1,090	0,0025	6
0,1	2,170	0,005	11
0,5	10,860	0,025	38
1	21,712	0,05	55

Após preparada a solução, adicionou-se 25 g (0,0414 mol) de hidrotalcite comercial. Com aquecimento e agitação, o etanol foi-se evaporando até se obter uma solução pastosa. A mistura é posteriormente seca numa estufa a 120 °C. De seguida, com o auxílio de um almofariz passou-se à fase de moagem, obtendo-se um pó que posteriormente foi calcinado à temperatura de 750 °C durante 6 horas.

Para a síntese das restantes hidrotalcites seguiu-se o mesmo procedimento. Foi preparada 100 mL de uma solução etanólica de 0,1M do sal precursor, à qual se adiciona 50 g de hidrotalcites comerciais. As soluções utilizadas e as suas quantidades são resumidas na seguinte tabela:

Tabela 2.2- Preparação de hidrotalcites dopadas.

Sal precursor	Massa molecular do sal precursor (g/mol)	Massa do sal precursor (g)
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$	211,63	2,11
LiNO_3	68,94	0,689
KNO_3	101,11	1,01

Os passos seguintes são idênticos aos descritos anteriormente.

3. Preparação de estannatos de bário e estrôncio

Na preparação de estannatos foi utilizado o método sol-gel. Para tal, é usado ácido cítrico hidratado como agente gelificante.

A primeira etapa corresponde à preparação de uma solução de ácido cítrico. Para tal são dissolvidas 0,2 mol (42,03 g) de ácido cítrico hidratado em 300 mL de água. Esta solução é mantida sob aquecimento e forte agitação.

Em seguida são adicionados 0,1 mol (35,06 g) de cloreto de estanho penta-hidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Os passos descritos anteriormente são idênticos para a preparação de estannato de cálcio e estannato de estrôncio.

Para a preparação de estannato de cálcio, são adicionadas 0,1 mol (23,6 g) do precursor nitrato de cálcio, enquanto na preparação de estannato de estrôncio são adicionadas 0,1 mol (21,16 g) de nitrato de estrôncio.

Após dissolução dos sais a solução mantém-se líquida. Após evaporação torna-se mais viscosa e há a formação de um gel, que se vai tornando consistente e com maior volume de poros há medida que se caminha para a evaporação total. Durante a evaporação observam-se vapores amarelos, correspondentes à libertação dos compostos clorados.

Em seguida, com o auxílio de um almofariz passou-se à fase de moagem, obtendo-se um pó que posteriormente foi calcinado à temperatura de 750 °C durante 6 horas.